

# **Entwicklung und Anwendung einer Technologie zur Untersuchung der chemischen Desaktivierung von SCR-Katalysatoren durch anorganische Gifte**

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.) genehmigte

## **Dissertation**

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Margarete Klimczak  
aus Tichau

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus
Korreferent:	Prof. Dr. Markus Busch
Tag der Einreichung:	29. März 2010
Tag der mündlichen Prüfung:	10. Mai 2010

Darmstadt 2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 2006 bis April 2009 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt:

### **Publikationen:**

P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. Claus:

Entwicklung einer Technologieplattform zur Untersuchung der chemischen Vergiftung von NH<sub>3</sub>-SCR- und NO-Oxidationskatalysatoren mit kombinatorischen und rationalen Mitteln.

*Chem. Ing. Tech.* **2009**, *81*, 289-296.

M. Klimczak, P. Kern, T. Heinzelmann, M. Lucas, P. Claus:

High-Throughput Study of the Effects of Inorganic Additives and Poisons on NH<sub>3</sub>-SCR Catalysts - Part I: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts.

*Appl. Catal. B: Environmental* **2010**, *95*, 39-47.

P. Kern, M. Klimczak, T. Heinzelmann, M. Lucas, P. Claus:

High-Throughput Study of the Effects of Inorganic Additives and Poisons on NH<sub>3</sub>-SCR Catalysts - Part II: Fe zeolite catalysts.

*Appl. Catal. B: Environmental* **2010**, *95*, 48-56.

### **Präsentationen:**

C. Breuer, M. Klimczak, P. Kern, M. Lucas, P. Claus:

Application of Monoliths as Highly Parallelized Micro Reactors for Environmental Catalysis.

EuroCombiCat 2007 - "European Conference on Combinatorial Catalysis Research and High-Throughput Technologies", 22.-25.04.2007, Tagungsband S. 35, Bari/Italien.

P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. Claus:

Chemical Deactivation of NH<sub>3</sub>-SCR Catalysts for NO<sub>x</sub> Abatement in Mobile Sources.  
Europacat VIII - "From Theory to Industrial Practice", 26.-31.08.2007, Präsentation  
O18-5, Turku/Finnland.

M. Lucas, P. Kern, M. Klimczak, P. Claus:

Desaktivierung von Nachbehandlungssystemen für Euro IV und Euro V.  
FVV Frühjahrstagung 2008 - Informationstagung Motoren, 03.04.2008,  
Tagungsband S. 109-134, Frankfurt am Main.

M. Klimczak, P. Kern, M. Lucas, P. Claus:

Deactivation of diesel catalysts by inorganic poisons.  
17. Aachener Kolloquium - "Fahrzeug- und Motorentechnik", 06.-08.10.2008,  
Aachen.

P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. Claus:

Desaktivierung von Nachbehandlungssystemen für Euro IV und Euro V.  
FVV Frühjahrstagung 2009 - Informationstagung Motoren, 02.04.2009,  
Tagungsband S. 69-96, Bad Neuenahr.

### **Poster:**

M. Klimczak, P. Kern, M. Lucas, P. Claus:

Chemische Desaktivierung realer SCR-Katalysatoren.  
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27.-29.02.2008, Weimar.

M. Klimczak, P. Kern, M. Lucas, P. Claus:

Chemical Deactivation of SCR catalysts.  
5th International Conference on Environmental Catalysis, 31.08.-03.09.2008,  
Belfast/Nordirland.

P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. Claus:

Development of a High-Throughput Technique suitable to the  $\text{NH}_3$ -SCR Reaction and DoE-planned investigation of deactivating effects by inorganic additives to  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  and Fe zeolite catalysts.

5th International Conference on Combinatorial and High-Throughput Materials Science, 28.09.-02.10.2008, Kloster Seeon.

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Peter Claus für sein Vertrauen, für die Möglichkeit der Anfertigung der interessanten Arbeit in seinem Arbeitskreis und für die Unterstützung während der gesamten Zeit sowie die aufbauenden Worte - in der schweren Zeit.

Ein großes Dankeschön geht an Dipl.-Ing. Martin Lucas für die Unterstützung und für die wertvollen Diskussionen und Denkanstöße.

Mein weiterer Dank gilt Dipl.-Ing. Paul Kern sowie dem gesamten Arbeitskreis für die gute Zusammenarbeit sowie die angenehme Atmosphäre.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Dipl.-Ing. Kerstin Lehnert, Dr. Kathrin Hofmann, Dr. Peter Jakes, Ulrike Kunz und Dr. Jens Stummeyer (BGR) für die Durchführung von Katalysatorcharakterisierungen.

Mein weiterer Dank gebührt Dipl.-Ing. Tanja Heinzelmann sowie Dipl.-Ing. Kai Sartorius für die Unterstützung im Rahmen ihrer Diplom- bzw. Vertiefungsarbeiten.

Der Forschungsvereinigung für Verbrennungskraftmaschinen (FVV) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Das größte Dankeschön gebührt meinen Eltern, die mir das Chemiestudium ermöglichten und immer an mich geglaubt haben. Weiterhin möchte ich mich bei meiner Schwester und Martin für ihre Unterstützung bedanken. Meinem Freund Henning danke ich aus ganzem Herzen für die Motivation und seinen Rückhalt.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.1	Auswirkungen von Stickoxiden und Ammoniak auf die Umwelt	3
2.2	Chemie der Stickoxide	4
2.3	Autoabgaskatalyse	5
2.3.1	Dreiwegekatalysatoren (TWC)	7
2.3.2	Dieseloxidationskatalysatoren (DOC)	8
2.3.3	Selektive katalytische Reduktion von NO <sub>x</sub> mittels Ammoniak (NH <sub>3</sub> -SCR)	9
2.3.4	NO <sub>x</sub> -Speicher-Reduktions-Katalyse (NSR-Katalyse)	11
2.3.5	Selektive katalytische Reduktion von NO <sub>x</sub> mittels Kohlenwasserstoffen (CH-SCR)	12
2.3.6	Katalytische Zersetzung von NO	13
2.4	SCR-Reaktion mittels NH <sub>3</sub>	14
2.4.1	Potentielle Katalysatoren für die NH <sub>3</sub> -SCR-Reaktion	14
2.4.2	Reaktionen der NH <sub>3</sub> -SCR-Reaktion	16
2.4.3	Mechanismus der NH <sub>3</sub> -SCR-Reaktion an V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SCR-Katalysatoren	18
2.4.4	Mechanismus der NH <sub>3</sub> -SCR-Reaktion an Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren	25
2.5	Chemische Analysen gealterter Abgaskatalysatoren in der Literatur	27
2.5.1	Chemische Analysen von auf V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> basierenden Katalysatoren	27
2.5.2	Chemische Analysen von auf Edelmetall basierenden Katalysatoren	29
2.5.3	Chemische Analysen von zeolithischen Katalysatoren	32
2.6	Mögliche Eintragsquellen potentieller Katalysatorgifte	33
2.7	Vergiftungswirkung von Giften auf den V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -Katalysator	35
2.7.1	Vergiftungswirkung von Alkali- und Erdalkalimetallen	35
2.7.2	Vergiftungswirkung von Anionen anorganischer Säuren	38
2.7.3	Vergiftungswirkung von anderen Metallen	41
3	Problemstellung	42
4	Experimenteller Teil	44
4.1	Hochdurchsatzuntersuchungen	44
4.1.1	Präparation von Katalysatorbibliotheken	45
4.1.2	Testung der Katalysatorbibliotheken in einer Hochdurchsatzapparatur	48

4.2	Vergiftung von Katalysatorsegmenten aus Serienkatalysatoren mittels Aerosolen	49
4.2.1	Aerosolvergiftung	50
4.2.2	Testung aerosolvergifteter Katalysatoren	53
4.3	FTIR-Analytik	55
4.4	Ergänzende Untersuchungen	58
4.4.1	Präparation von Katalysatorsegmenten aus Serienkatalysatoren durch Imprägnierungsprozedur	58
4.4.2	Präparation pulverförmiger Katalysatoren durch Imprägnierungsprozedur	58
4.5	Katalysatornomenklatur	59
4.6	Bestimmung von Aktivität und Selektivität	60
4.7	Charakterisierungsmethoden	61
4.7.1	Aufteilung der realitätsnahen Katalysatoren für unterschiedliche Charakterisierungsmethoden	61
4.7.2	Temperatur-Programmierte-Desorption von Ammoniak (NH <sub>3</sub> -TPD) und Aktivitätsuntersuchungen pulverförmiger Katalysatoren	62
4.7.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	63
4.7.4	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	64
4.7.5	Induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES)	65
4.7.6	N <sub>2</sub> -Physisorption	65
4.7.7	Diffuse-Reflektions-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (DRIFTS)	65
4.7.8	Elektronen-Paramagnetische-Resonanz-Spektroskopie (EPR)	66
4.7.9	Röntgenstrukturanalyse (XRD)	66
5	Ergebnisse und Diskussion	67
5.1	Entwicklung der Apparaturen zur Aerosolvergiftung und zur Testung aerosolvergifteter Katalysatorsegmente	67
5.2	Reproduzierbarkeit der Aerosolvergiftung und Testung aerosolvergifteter Katalysatorsegmente	73
5.3	Reproduzierbarkeit der Präparation und Testung unter Anwendung von Hochdurchsatzapparaturen	74
5.4	Vergiftungsexperimente	75

5.4.1	Referenzen	75
5.4.2	Variation des Precursor	77
5.4.3	Vergiftung durch Alkalimetalle	78
5.4.4	Vergiftung durch Erdalkalimetalle	89
5.4.5	Vergleich der Vergiftungswirkung der Alkali- und Erdalkalimetalle	99
5.4.6	Vergiftung durch Zink	100
5.4.7	Vergiftung durch Chrom und Kupfer	107
5.4.8	Vergiftung durch Phosphate und Sulfate	116
5.4.9	Vergiftung im Multikomponentensystem - DoE-Untersuchungen	127
6	Zusammenfassung	148
7	Literaturverzeichnis	153
8	Anhang	160
8.1	Abkürzungsverzeichnis	160
8.2	Daten zur Vergiftung mit einzelnen Katalysatorgiften	162
8.2.1	Referenzen	162
8.2.2	Vergiftung durch einzelne Katalysatorgifte	163
8.2.3	Precursorkonzentrationen für die Präparation monolithischer Katalysatoren mittels eines Pipetierroboters	170
8.2.4	Einwaagen für die Präparation pulverförmiger Katalysatoren	171
8.3	Daten zur Vergiftung mit Katalysatorgiftkombinationen im Zuge der DoE	171
8.3.1	Modelle bei Anwendung quadratischer Polynome	172
8.3.2	Untersuchte Katalysatorgiftkombinationen	173
8.3.3	Precursorkonzentrationen für die Präparation monolithischer Katalysatoren mittels eines Pipetierroboters	182
8.3.4	Einwaagen für die Präparation pulverförmiger Katalysatoren	182



# 1 Einleitung

Die Diskussion um schärfere Abgasgrenzwerte ist in Europa ein seit vielen Jahren aktuelles Thema. Die Senkung der Schadstoffemissionen ist in den Mitgliedsstaaten der Europäischen Union in den EU-Richtlinien vorgeschrieben und erfolgt in einem kontinuierlichen Prozess. Hierbei lag in den letzten Jahren der Fokus vor allem auf den Stickoxid- und Rußpartikelemissionen. Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) sind schädlich für Mensch und Umwelt, die Rußpartikel stehen im Verdacht krebserregend zu sein. Die stringente Reduzierung der Schadstoffe, die bei der Umsetzung fossiler Brennstoffe im Verbrennungsmotor zur Erzeugung von Energie durch unerwünschte Nebenreaktionen entstehen, ist nachfolgend illustriert.

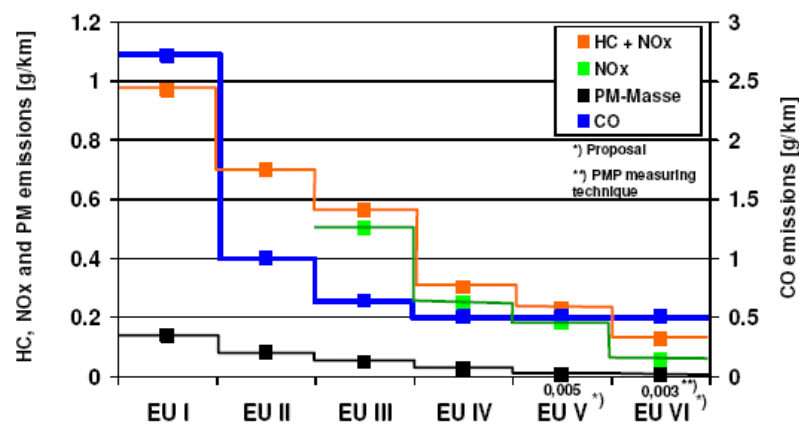


Abb. 1: Richtlinien der EU [1].

Neben der Reduzierung des Schadstoffausstoßes gemäß den EU-Vorgaben verpflichteten sich die Industriestaaten mit der Verabschiedung des Kyoto-Protokolls (1997) gemeinsam ihre Emissionen der Treibhausgase bis 2012 um 5,2% gegenüber dem Niveau des Jahres 1990 zu senken [2]. Bei den Treibhausemissionen handelt es sich unter anderem um  $\text{CO}_2$ , Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Methan. Eine Vorreiterrolle in der Klimapolitik spielt hierbei die Bundesregierung, die sich zusätzlich verpflichtete, ihre  $\text{CO}_2$ -Emissionen bis 2020 um 40% zu senken, falls die EU eine Reduktion um 30% festlegt [2].

Die strikte Senkung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen, insbesondere im Bereich des Verkehrs, ist von bedeutender Relevanz, zumal dieser Sektor die größte  $\text{NO}_x$ -Quelle mit 57% im Jahr 2007 darstellte, wie in Abb. 2 gezeigt.

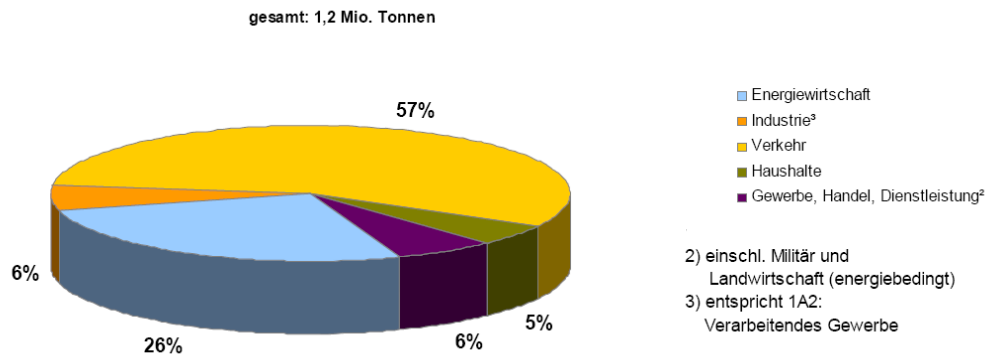


Abb. 2: Anteile der Quellen an den NO<sub>x</sub>-Emissionen im Jahr 2007 [3].

Die Absenkung der NO<sub>x</sub>-Emissionen durch innermotorische Maßnahmen wurde bereits mit Erfolg durchgeführt, um die anfänglichen EU-Richtlinien zu erreichen. Eine weitere Verschärfung der vorgegebenen Abgasgrenzwerte erfordert allerdings eine Nachbehandlung des Abgases, denn allein durch innermotorische Maßnahmen können die stringenten EU-Richtlinien nicht erfüllt werden.

Dieselmotoren stellen hierbei eine viel versprechende Variante dar. Ein vorteilhafter Kraftstoffverbrauch gegenüber Benzinmotoren und eine damit verbundene Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen unterstreichen seine bedeutende Rolle. Der hohe Sauerstoffüberschuss, der in diesem Verbrennungsmotor vorherrscht, erforderte allerdings die Entwicklung von Technologien zur Reduktion der Stickoxide. Unterschiedliche katalytische Abgasnachbehandlungssysteme wurden in den letzten Jahren entwickelt und umfangreich untersucht. Hierbei zeigte die NH<sub>3</sub>-SCR-Technologie ein hohes Potential, die die selektive katalytische Reduktion der Stickoxide mittels Ammoniak erlaubt. Diese Technologie wurde bereits in Japan in den 70ern entwickelt. Trotz der bereits langen Bekanntheit des NH<sub>3</sub>-SCR-Systems ist noch eine Vielzahl an Aspekten unklar bzw. nicht (ausreichend) erforscht. Hierzu zählt neben dem kontrovers diskutierten Mechanismus unter anderem der Einfluss von unzähligen Komponenten auf die Katalysatorperformance. Komponenten, die die Aktivität oder die Selektivität des Katalysators im drastischen Ausmaß herabsetzen, sind in der SCR-Reaktion unerwünscht. Allerdings weisen aus stationären und mobilen Abgasquellen ausgebaute Katalysatoren eine Vielzahl an Ablagerungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen auf, die die Katalysatorperformance beeinflussen.

Diese Arbeit leistet einen wichtigen Beitrag zur Identifizierung von Komponenten mit einem hohen Vergiftungspotential sowie zur Aufklärung ihrer Vergiftungswirkung unter Berücksichtigung der Komponentenaufbringung, die sowohl über Tränkung als auch aus der Gasphase erfolgte.

## **2 Stand der Wissenschaft und Technik**

### **2.1 Auswirkungen von Stickoxiden und Ammoniak auf die Umwelt**

Die im Verbrennungsraum der Automotoren erzeugten Mengen an NO stellen ein ernstes Problem dar. Die Stickoxide haben unterschiedliche Auswirkungen auf Mensch und Umwelt, die abhängig von der Erdatmosphäre sind, in der die Stickoxide in Reaktionen involviert sind. Hierbei spielen die Erdatmosphären Troposphäre und Stratosphäre eine entscheidende Rolle, die sich im Bereich von 0 bis 15 km bzw. 15 bis 50 km Höhe erstrecken [4].

In der Stratosphäre ist NO in der Lage, die Ozonzersetzung zu katalysieren. Ein drastischer Abbau der Ozonschicht, ein UV-Filter, ist mit erheblichen Gefahren für Mensch und Umwelt aufgrund der krebserregenden und mutationsauslösenden Wirkung der energiereichen Strahlung verbunden [4]. Diese Auswirkungen werden bereits weltweit beobachtet.

In der Troposphäre, vor allem in Ballungsgebieten, entsteht hingegen photochemischer Smog, der die Atemgifte Ozon und Peroxyacetylnitrat „PAN“ enthält [4]. Ersterer entsteht durch die photokatalytische Spaltung von NO<sub>2</sub> und die Weiterreaktion der Zerfallprodukte mit O<sub>2</sub>. Aufgrund der geringeren katalytischen Wirkung von NO beim Ozonabbau in der Troposphäre nimmt die O<sub>3</sub>-Konzentration in Bodennähe in bedeutendem Maß zu. Peroxyacetylnitrate hingegen entstehen durch Reaktion der in den Autoabgasen enthaltenen Aldehyde mit O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und OH [4].

NO<sub>2</sub> kann neben der Reaktion zu den bekannten Atemgiften zu Salpetersäure umgewandelt werden und als saurer Regen das Waldsterben verursachen. Eine Vielzahl an Pflanzen, die auf neutrale Verhältnisse angewiesen sind, hat auf lange Sicht keine Überlebenschance [4]. Weitere negative Auswirkungen auf die Umwelt liegen im Rückgang von Seeplankton, Schädigung von Amphibien- und

Fischpopulationen sowie im Auswaschen für das Pflanzenwachstum lebenswichtiger Ionen aus den Böden [4].

Daneben ist Stickstoffmonoxid in der Lage, zweiwertiges Eisen des Hämoglobins zu oxidieren. Dadurch verliert das Hämoglobin die Fähigkeit, Sauerstoff zu binden und zu transportieren [5]. Ammoniak hingegen reizt die Augen und die Atemwege.

## 2.2 Chemie der Stickoxide

In diesem Kapitel wird auf die Gasphasenchemie von NO und NO<sub>2</sub> eingegangen, da diese Abgaskomponenten einen relevanten Einfluss auf die Umwelt aufweisen. Hierbei ist bereits zu erwähnen, dass die Dimerisierungsgleichgewichte sowie die Bildung von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgrund der hohen Abgastemperatur keine signifikante Rolle spielen.

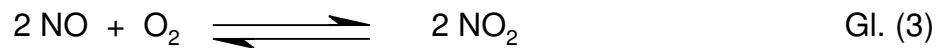
Die Bildung des NO aus den Elementen ist eine stark endotherme Reaktion und erfolgt daher nur bei hoher Energiezufuhr. Bei Temperaturen oberhalb 1300 K werden somit einige 100 vppm erhalten [6]. Das gebildete NO ist aus thermodynamischer Sicht instabil. Seine Zersetzung wird allerdings aufgrund der hohen Aktivierungsenergie verhindert.



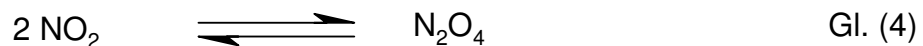
Das NO steht mit N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Dimerisierungsgleichgewicht, wobei dies erst bei sehr tiefen Temperaturen nach links verschoben wird, so dass bei Raumtemperatur das einfache Molekül vorliegt.



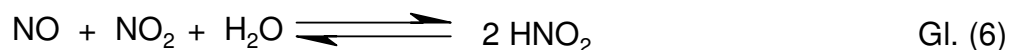
Dieses reagiert mit Sauerstoff zu NO<sub>2</sub>. In diesem Fall wird das Gleichgewicht aufgrund der exothermen Reaktion mit steigender Temperatur nach links verschoben, so dass oberhalb von 650 °C eine Reaktion von NO mit Sauerstoff nicht zu beobachten ist.



Das Stickstoffdioxid ist wegen der leichten Sauerstoffabgabe ein starkes Oxidationsmittel. Daneben steht es ebenfalls mit seinem Dimer im Gleichgewicht, wobei es bei ansteigender Temperatur zunehmend als  $\text{NO}_2$  vorliegt. Bei einer Temperatur von  $135^\circ\text{C}$  besteht das Gas zu 99% aus  $\text{NO}_2$ .



Des Weiteren ist die Reaktion zwischen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  bekannt.  $\text{N}_2\text{O}_3$  bildet sich als blaue Flüssigkeit aus dem äquimolaren Gemisch aus  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  beim Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$ . In Anwesenheit von Wasser erfolgt die Bildung von Salpetriger Säure.



### 2.3 Autoabgaskatalyse

Die Einführung von katalytischen Systemen zur Abgasnachbehandlung führte neben den innermotorischen Maßnahmen zur drastischen Senkung der Schadstoffemissionen. Hierbei zeigten sich Unterschiede in den emittierten Schadstoffen, abhängig von der angewendeten Motortechnik.

Dank dem besseren Wirkungsgrad weisen Dieselmotoren im Vergleich zu Ottomotoren einen Verbrauchervorteil von bis zu 25% auf. Gleichzeitig wird ein von bis zu 12% geringerer  $\text{CO}_2$  Ausstoß erhalten. Diese positiven Aspekte sind allerdings mit der erhöhten Bildung von Stickoxiden und mit einem drastischen Ausstoß von Dieselrußpartikeln verbunden [7].

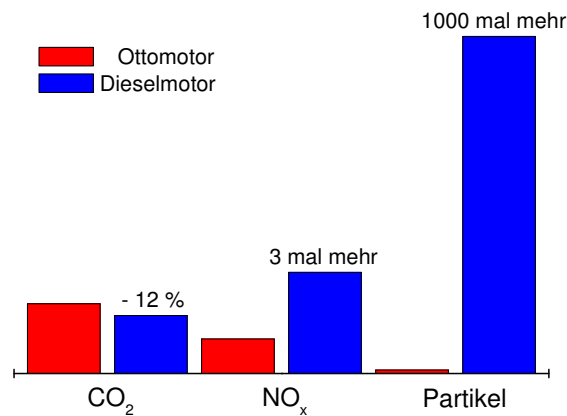


Abb. 3: Emissionsvergleich von Otto- und Dieselmotoren [7].

Rußpartikel entsteht bei unvollständiger Verbrennung der im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Diese Probleme sind auf den Verbrennungsvorgang im Brennraum zurückzuführen, der aufgrund schlechter Vermischung von Luft und Diesel unterschiedliche Luft/Kraftstoff-Verhältnisse sowie Temperaturen aufweist. In sehr heißen Bereichen mit Sauerstoffüberschuss erfolgt die Bildung von Stickoxiden, andere Bereiche mit geringem Sauerstoffanteil fördern hingegen die Erzeugung von Ruß. Diese Problematik ist in Abb. 4 illustriert, die geringe Partikelkonzentrationen bei hohen NO<sub>x</sub>-Emissionen sowie den umgekehrten Fall zeigt.

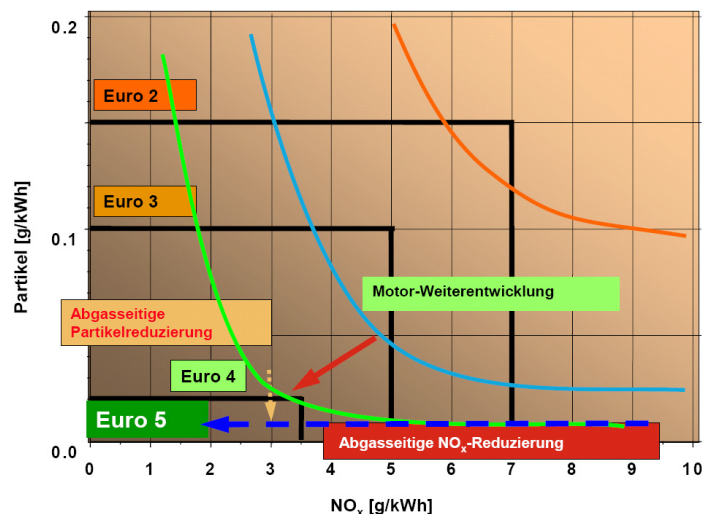


Abb. 4: Partikel- und NO<sub>x</sub>-Emissionsnormen [8].

Vor allem feine und ultrafeine Rußpartikel unter 2,5 µm bzw. unter 0,1 µm sind gesundheitsschädlich. Sie werden in den Atemwegen nicht gefiltert und gelangen somit in die Lungenbläschen oder sogar ins Blut. Atemwegs- sowie Herz-Kreislauf-Erkrankungen sind die Folge.

Die Rußpartikelemissionen der Dieselmotoren können durch Partikelfilter in drastischem Ausmaß verringert werden. Der Ausstoß gasförmiger Schadstoffe der Otto- und Dieselmotoren wird hingegen durch geeignete, aber unterschiedliche Katalysatorsysteme reduziert bzw. beseitigt. Die Differenzen zeigen sich im besonderen Maße bei der Stickoxidreduzierung aufgrund unterschiedlicher Sauerstoffgehalte im Abgas. Die Katalysatorsysteme und ihre Wirkungsweisen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

### 2.3.1 Dreiwegekatalysatoren (TWC)

Dreiwegekatalysatoren (Three Way Catalysts) stellen die wichtigste Technologie für die Abgasreinigung von Benzinmotoren dar. Der Katalysator enthält metallische oder keramische Träger, dessen Oberfläche mit katalytisch aktiven Stoffgemischen beladen ist. Dafür kommen unter anderem Komponenten wie Aluminiumoxid und Ceroxid in Kombination mit Edelmetallen wie Platin, Rhodium und Palladium zum Einsatz.

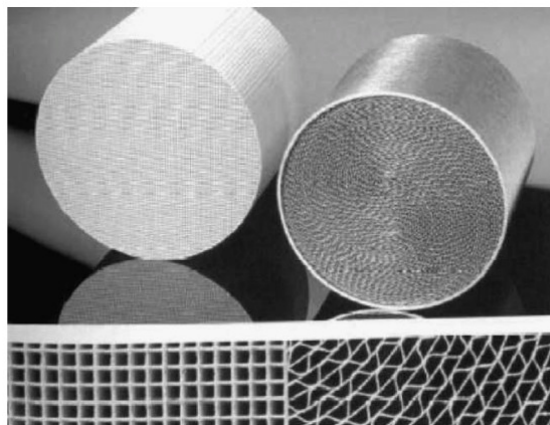


Abb. 5: Keramischer und metallischer Monolithträger [9].

Ein Dreiwegekatalysator bezeichnet ein Katalysatorsystem, das simultan drei Abgaskomponenten ( $\text{CO}$ , Kohlenwasserstoffe,  $\text{NO}_x$ ) umwandelt (Gl. (7)-(9)). Hierbei ist allerdings das Luft/Kraftstoff-Verhältnis von bedeutender Relevanz, denn eine optimale Abgasreinigung ist lediglich in einem sehr engen Bereich des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses von etwa 14,6:1 möglich (Abb. 6). Bei Sauerstoffüberschuss im Kraftstoff, „mageres“ Kraftstoffgemisch genannt, werden  $\text{CO}$  und Kohlenwasserstoffe mittels  $\text{O}_2$  am Katalysator bevorzugt oxidiert, so dass  $\text{NO}$  im

Abgas aufgrund einer unzureichenden Menge an Reduktionsmittel (in Form von CO und Kohlenwasserstoffen) verbleibt. Bei Sauerstoffunterschuss, „fettes“ Kraftstoffgemisch, ist die Menge an O<sub>2</sub> und NO hingegen zu gering, wodurch CO und Kohlenwasserstoffe kaum umgesetzt werden.

Das optimale Luft/Kraftstoff-Verhältnis unter allen Betriebszuständen wird mittels einer Lambda-Sonde eingestellt, die dem Dreiwegekatalysator vorgeschaltet ist. Dieser ermöglicht somit die Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O und gleichzeitig die Reduktion der Stickoxide zu N<sub>2</sub>. Der enge Bereich der Abgaszusammensetzung, der die Umsetzung aller drei genannten Abgas-komponenten erlaubt, wird als λ-Fenster bezeichnet.

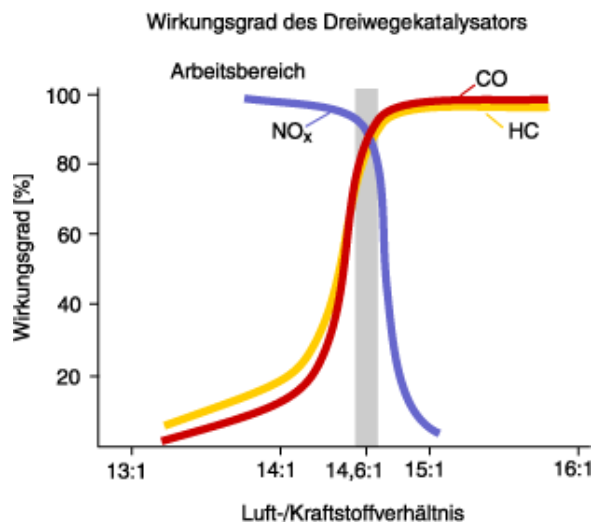


Abb. 6: Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Luft/Kraftstoff-Verhältnis [10].

### 2.3.2 Dieseloxydationskatalysatoren (DOC)

Der hohe Sauerstoffgehalt im Abgas von Dieselaufomotoren erfordert den Einsatz anderer Technologien als im Fall des Benzinmotors, um die Stickoxide wirksam zu reduzieren.

Ein dem Dreiwegekatalysator ähnliches Katalysatorsystem ist ein Dieseloxydationskatalysator. Der Katalysator enthält eine Oxidmischung aus Aluminium- und Zirkonoxid sowie die katalytisch aktiven Edelmetallkomponenten Platin, Rhodium und Palladium und oxidiert die im Abgas vorhandenen Komponenten CO und

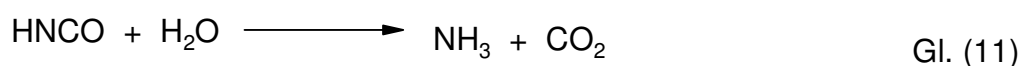
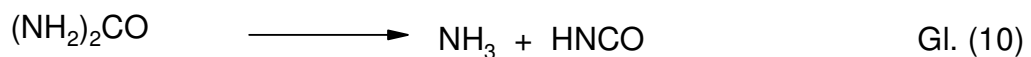


Kohlenwasserstoffe zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Allerdings kann dieser Katalysator aufgrund des Sauerstoffüberschusses kein  $\text{NO}$  reduzieren. Stattdessen vermag der Katalysator  $\text{NO}$  in  $\text{NO}_2$  umzuwandeln. Ein hoher  $\text{NO}_2$ -Anteil ist für weitere Funktionen, wie in einem nachgeschalteten Partikelfilter oder im  $\text{NH}_3$ -SCR-System, von Bedeutung. Im Partikelfilter werden die Rußpartikel unter Reaktion mit  $\text{NO}_2$  zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Der Einfluss von  $\text{NO}_2$  im  $\text{NH}_3$ -SCR-System wird im anschließenden Abschnitt kurz behandelt.

Im Folgenden werden unterschiedliche Technologien für die Reduktion von Stickoxiden in einem sauerstoffreichem Abgas vorgestellt.

### 2.3.3 Selektive katalytische Reduktion von $\text{NO}_x$ mittels Ammoniak ( $\text{NH}_3$ -SCR)

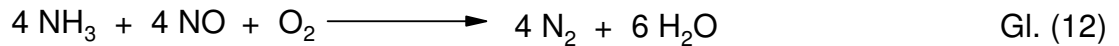
Für die katalytische Reduktion der Stickoxide mittels Ammoniak werden Katalysatoren eingesetzt, basierend auf  $\text{TiO}_2$ -geträgerten  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ -Oxiden. Bei der Aktivkomponente handelt es sich um  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit einem in der Regel geringen Vanadiumgehalt von  $< 2\text{Ma.}\%$ ; der Wolframgehalt liegt hingegen mit bis zu  $10\text{ Ma.}\%$  deutlich höher. Bei dem SCR-System wird eine wässrige Harnstofflösung, bekannt als AdBlue<sup>®</sup>, in das Abgassystem vor dem SCR-Katalysator eingedüst. Durch Hydrolyse des Harnstoffs wird Ammoniak generiert, der als Reduktionsmittel für die Umsetzung von Stickoxiden dient. Die Hydrolyse von Harnstoff zu Ammoniak erfolgt hierbei in zwei Teilreaktionen:



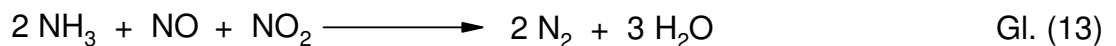
Zunächst erfolgt oberhalb  $160^\circ\text{C}$  die thermische Zersetzung von Harnstoff zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNCO}$ , welches oberhalb  $200^\circ\text{C}$  in Anwesenheit eines Hydrolysekatalysators zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  hydrolisiert.

Eine stets definierte eingespritzte Menge an Harnstofflösung in Abhängigkeit von den vorhandenen Stickoxiden ist hierbei von entscheidender Bedeutung. Diese hängt unter anderem von der Motordrehzahl und der Motorbelastung ab.

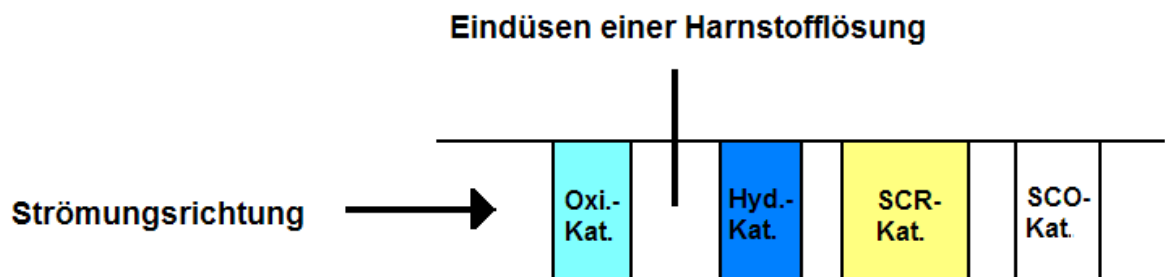
Die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mittels Ammoniak verläuft gemäß Gleichung (12). Hierbei handelt es sich um die Standard-SCR-Reaktion, wenn  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  in einem Verhältnis von 1:1 umgesetzt werden:



Erfolgt die Umsetzung von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  in einem äquimolaren Verhältnis, so liegt eine „Fast“-SCR-Reaktion vor, die eine um einen Faktor 10 höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist.



In der Industrie finden  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysatoren in Kombination mit weiteren Katalysatoren Anwendung, wie in Abbildung 7 gezeigt.



Das SCR-System zur katalytischen Reduktion der Stickoxide mittels Ammoniak besteht in diesem Fall aus vier Katalysatoreinheiten, die folgende Aufgaben erfüllen:

- Oxi.-Kat. :  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator zur  $\text{NO}$ -Oxidation
- Hyd.-Kat.: Hydrolysekatalysator  $\text{TiO}_2$  in der Anatasmodifikation zur Umwandlung von Harnstoff zu Ammoniak
- SCR-Kat.:  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysator zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  mittels  $\text{NH}_3$
- SCO-Kat.:  $\text{Pt}$ -Katalysator zur Oxidation von überschüssigem Ammoniak zu  $\text{N}_2$

### 2.3.4 NO<sub>x</sub>-Speicher-Reduktions-Katalyse (NSR-Katalyse)

Bei der NO<sub>x</sub>-Speicher-Reduktions-Katalyse handelt es sich um ein Konzept, das zur Reduktion von Stickoxiden alternierende Reaktionsbedingungen aufweist. Diese Technologie wurde von Toyota in den 90ern vorgestellt. Dabei erwies sich der Einsatz eines Pt/BaO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit einer Katalysatorzusammensetzung von 1-2 Ma.% Edelmetall und 10-20 Ma.% der Speicherkomponente BaO als besonders effektiv. Unter den üblichen kraftstoffarmen bzw. „mageren“ Betriebsbedingungen des Motors wird NO an Platin zu NO<sub>2</sub> oxidiert und anschließend als Nitrit oder Nitrat an BaO gespeichert. Gleichzeitig erfolgt die Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Die Speicherkomponente ist jedoch nach einer gewissen Zeit vollständig belegt, so dass eine weitere Einspeicherung nicht möglich ist. Um dies allerdings zu gewährleisten, wird die Speicherkomponente durch eine kurzzeitige Umstellung der Betriebsweise des Motors auf eine kraftstoffreiche, „fette“, Verbrennung regeneriert. Dabei erfolgt die Reduktion der eingespeicherten Stickoxide an Platin mittels Kohlenwasserstoffen und CO zu N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Wasser. Die Funktionsweise eines NO<sub>x</sub>-Speicher-Reduktions-Katalysators ist nachfolgend illustriert.

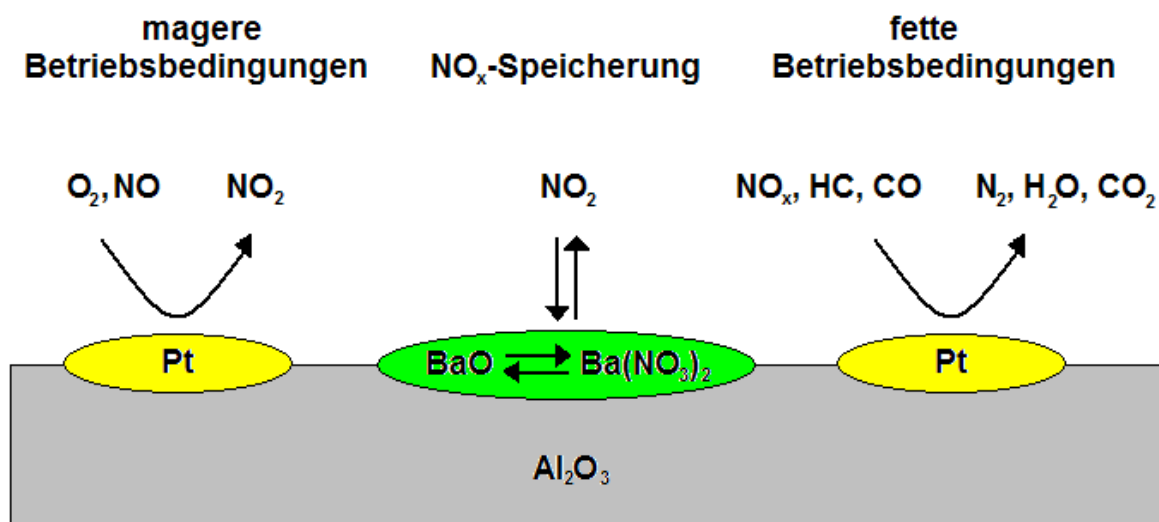


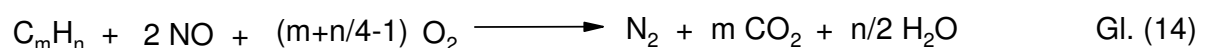
Abb. 8: Funktionsweise eines NO<sub>x</sub>-Speicher-Reduktions-Katalysators [11].

Diese Betriebsweise erfordert allerdings einen erhöhten Kraftstoffverbrauch, wodurch sie so kurz wie möglich anhalten sollte. In der Praxis beträgt die Regenerierungsphase 3 bis 5 Sekunden, die Speicherung dagegen 30 bis 90 Sekunden.

Die NSR-Katalysatoren sind, wie ausführlich in der Literatur beschrieben, besonders gegenüber der Vergiftung durch Schwefel anfällig [12-14]. Hierbei wurden unterschiedliche Sulfate (Aluminiumsulfat, Bariumsulfat) sowie die Bildung von Sulfiden auf der Platinoberfläche ersichtlich. Daneben wurden Einbußen in der Katalysatoraktivität aufgrund mangelnder thermischer Stabilität des Katalysators beobachtet [13].

### **2.3.5 Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mittels Kohlenwasserstoffen (CH-SCR)**

Bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mittels Kohlenwasserstoffen handelt es sich neben der NH<sub>3</sub>-SCR-Technologie ebenfalls um eine weitere potentielle Methode, NO<sub>x</sub> bei Überschuss von Sauerstoff zu reduzieren. Erste Veröffentlichungen zu CH-SCR erfolgten durch Iwamoto et. al. [15] und Held et. al. [16] Anfang der 90er. Hierbei werden in der Literatur vorwiegend drei Katalysatorsysteme diskutiert, die sich als besonders effektiv erwiesen. Dabei handelt es sich um Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geträgertes Platin bzw. Silber sowie (kupferausgetauschte) Zeolithe. Der Vorteil dieser Technologie besteht darin, dass die Reduktionsmittel zum Teil direkt aus dem Kraftstoff erhalten werden können. Allerdings ist der Kohlenwasserstoffgehalt im Diesel relativ gering, so dass dieser Prozess bei der Anwendung in der Dieseltechnologie den Zusatz von zusätzlichen Kohlenwasserstoffen erfordert [17].



Der Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator kann, wie der kupferausgetauschte Zeolithkatalysator, im Vergleich zu den platinbasierenden Systemen unter höheren Betriebstemperaturen sowie in einem breiteren Temperaturbereich eingesetzt werden. Allerdings werden eine vermehrte N<sub>2</sub>O-Bildung bei höheren Beladungen sowie eine Desaktivierung des Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators durch Schwefel ersichtlich [18-20]. Eine abnehmende Katalysatorperformance wurde ebenfalls im Fall des Cu-Zeolithen beobachtet. Dies wird auf das Sintern der Kupferpartikel sowie auf Veränderungen im Zeolithgitter

zurückgeführt [19]. Diese Technologie ist somit im Zuge seiner Vergiftung sowie aufgrund der nicht ausreichenden Aktivität und Stabilität bisher nicht für die Anwendung in der Praxis geeignet [21, 22].

### 2.3.6 Katalytische Zersetzung von NO

Die Zersetzung von NO in seine Elemente ist eine thermodynamisch begünstigte Reaktion. Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie läuft dieser Prozess ohne den Einsatz von Katalysatoren allerdings nicht ab. Hierbei erweckten vor allem ionenausgetauschte Zeolith-Katalysatoren, wie Cu-ZSM-5, ein besonderes Interesse [17]. Diese Katalysatoren katalysieren die katalytische Zersetzung von NO, jedoch erfolgt dies nicht mit ausreichender Effizienz. Daneben werden diese Katalysatoren im Zuge der Vergiftung durch Schwefel deaktiviert [23]. Der Einfluss von Wasser ist ebenfalls von Nachteil, so dass diese Katalysatoren bisher nicht in der Praxis angewendet werden können [17].

Die folgende Abbildung zeigt die Katalysatoraktivitäten der vorgestellten, unterschiedlichen Katalysatorsysteme in Bezug auf die Umsetzung von Stickoxiden bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen. Das  $\text{NH}_3$ -SCR-System sowie die NSR-Technologie zeigen hohe Aktivitäten im breiten Temperaturbereich und weisen somit ein hohes Potential für Anwendungen in mobilen Abgasquellen auf. Mangelnde Umsätze werden bei der Reduktion der Stickoxide mittels Kohlenwasserstoffen und im drastischen Ausmaß bei der  $\text{NO}_x$ -Zersetzung beobachtet. Der Umsatz könnte durch den Einsatz einer größeren Menge an Reduktionsmittel oder durch Erhöhung des Katalysatorvolumens gesteigert werden [24]. Allerdings sind das Gewicht und das Volumen im Automobil begrenzt [24].

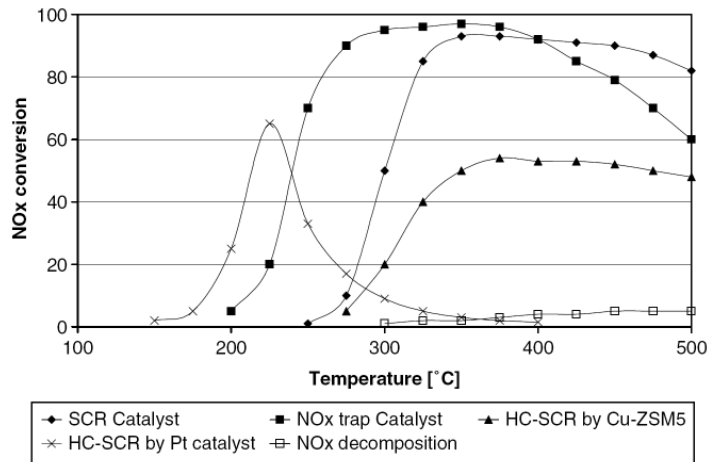


Abb. 9: Vergleich der  $\text{NO}_x$ -Umsätze beim Einsatz verschiedener Katalysatorsysteme [24].

## 2.4 SCR-Reaktion mittels $\text{NH}_3$

Die SCR-Technologie wurde ursprünglich für Kraftwerke und später für große Motoren wie z. B. für Schiffe entwickelt. Mittlerweile erfolgt ihr Einsatz in schweren Nutzfahrzeugen. Basis dieses Systems ist der auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  basierende Katalysator, der die Reduktion der Stickoxide mittels Ammoniak ermöglicht.

Dieses Kapitel umfasst die Beschreibung der Katalysatorsysteme mit dem Fokus auf den kommerziellen  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysator und zeigt die Haupt- sowie mögliche Nebenreaktionen auf. Im Anschluss erfolgt die Beschreibung der kontrovers diskutierten Mechanismen.

### 2.4.1 Potentielle Katalysatoren für die $\text{NH}_3$ -SCR-Reaktion

Für die katalytische Reduktion der Stickoxide mittels Ammoniak werden Katalysatoren eingesetzt, basierend auf  $\text{TiO}_2$ -geträgerten  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ -Oxiden. Bei der Aktivkomponente handelt es sich um  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit einem in der Regel geringen Vanadiumgehalt von 1 bis 2 Ma.%. Der Wolframgehalt liegt hingegen deutlich höher mit bis zu 10 Ma.%. Die Konzentrationen der Katalysatorkomponenten  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{WO}_3$  wurden hierbei so gewählt, dass sie eine Monolage auf dem  $\text{TiO}_2$ -Träger nicht

überscheiden [25]. Der relativ geringe Vanadiumgehalt führt zwar zu einer geringeren katalytischen Aktivität, allerdings führen hohe Vanadiumkonzentrationen zu nicht selektiven Oxidationsreaktionen bei höheren Temperaturen, wie der Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  bei der SCR-Reaktion mittels Ammoniak oder der Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  in Dieselkraftstoffen mit hohen S-Konzentrationen.

Der geringe Vanadiumgehalt des Katalysators führt zur überwiegenden Bildung von Vanadylmonomeren auf der Katalysatoroberfläche; ein Anstieg der Vanadiumkonzentration führt hingegen zur Bildung von polymeren Vanadiumspezies.  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristallite werden erst bei sehr hohen Vanadiumbeladungen beobachtet, wenn die Kapazität des  $\text{TiO}_2$ -Trägers für eine Monolage deutlich überschritten wird [26]. Diese Änderungen der vorliegenden Vanadiumspezies wurden bereits in der Literatur beschrieben [27, 28]. Mögliche Vanadiumspezies zeigt die folgende Abbildung.

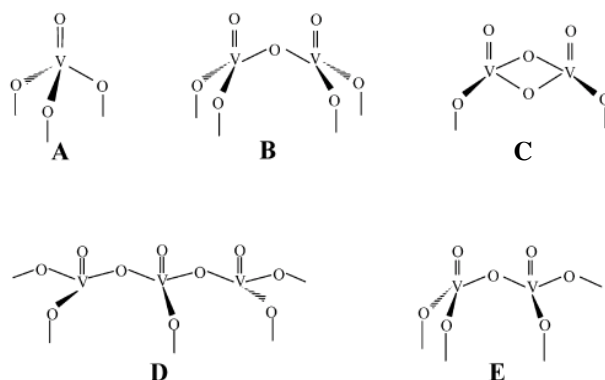


Abb. 10: Vanadiumspezies: (A) Monomer, (B, C) Dimer, (D, E) Polymer [29].

Bei dem Träger  $\text{TiO}_2$  handelt es sich um die metastabile  $\text{TiO}_2$ -Modifikation Anatas, die beim Erhitzen (oberhalb  $700^\circ\text{C}$ ) in die thermodynamisch stabile Rutil-Modifikation umgewandelt werden kann. Das Oxid  $\text{WO}_3$  erfüllt hingegen in dem Katalysatorsystem eine Vielzahl an Aufgaben. Zum einen wird der Träger  $\text{TiO}_2$  infolge der Wechselwirkung mit  $\text{WO}_3$  stabilisiert. Zum anderen ist diese Komponente in der Lage, die Oxidation von  $\text{SO}_2$ , ein Bestandteil in Emissionen, zu unterdrücken. Daneben führt die Existenz von  $\text{WO}_3$  zu einer Promotion der SCR-Reaktion. Dieser positive Effekt wird in einem breiteren Temperaturbereich, im Vergleich zum  $\text{WO}_3$  freien Katalysator, beschrieben [30]. Die Konstellation der für die SCR-Reaktion ausgewählten Oxide führt dabei zu besonders starken elektronischen Wechselwirkungen zwischen den chemisch isolierten Vanadium- und Wolframoxiden und dem Träger unter Einbeziehung des  $\text{TiO}_2$ -Leitungsbandes. Dies

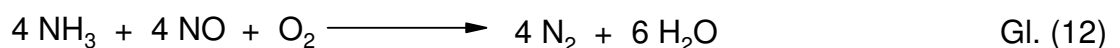
wird auf ähnliche d-Levels der eingesetzten Oxide zurückgeführt [25]. Daneben weist das ternäre System eine höhere Reduktionsfähigkeit im Vergleich zu den binären  $V_2O_5/TiO_2$ - und  $WO_3/TiO_2$ -Systemen auf, eine größere Anzahl an V(IV)-Zentren liegt im ternären Katalysator vor [31].

Eisenausgetauschte Zeolithe erregen in der Forschungsgemeinschaft eine zunehmende Aufmerksamkeit aufgrund ihrer viel versprechenden Aktivität in Industrie und Umwelt relevanten Einsatzgebieten. Hierzu zählen die selektive Oxidation von Ammoniak zu  $N_2$  [32] sowie von Benzol zu Phenol [33], die Zersetzung von  $N_2O$  [34] und die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Kohlenwasserstoffen oder Ammoniak [35, 36].

Der Einsatz von kommerziellen  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ -Katalysatoren bei der  $NH_3$ -SCR-Reaktion bringt gegenüber eisenausgetauschten Zeolithen einige Nachteile mit. Vanadium ist zum einen giftig, wodurch mögliche Emissionen von flüchtigen Vanadiumspezies sehr kritisch zu betrachten sind. Weiterhin weist der kommerzielle Katalysator eine hohe Aktivität bezüglich der Oxidation von  $SO_2$  zu  $SO_3$  sowie der Bildung von  $N_2O$  bei hohen Temperaturen auf. Somit stellen Eisenzeolithe, die über einen weiten Temperaturbereich von bis zu  $600^\circ C$  aktiv sind, für die Zukunft eine viel versprechende Alternative dar [37].

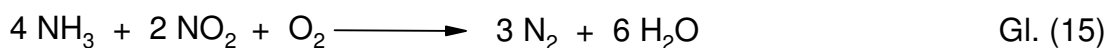
#### 2.4.2 Reaktionen der $NH_3$ -SCR-Reaktion

Die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mittels Ammoniak verläuft an  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ -Katalysatoren gemäß Gleichung (12), wie bereits oben erwähnt. Hierbei handelt es sich um die Standard-SCR-Reaktion, wenn  $NH_3$  und  $NO$  in einem Verhältnis von 1:1 umgesetzt werden:

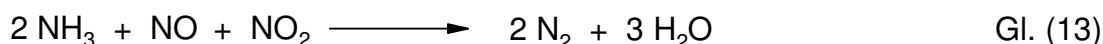


Neben der Umsetzung von  $NO$  kann der  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ -Katalysator auch die Reaktion von  $NO_2$  mittels  $NH_3$  und  $O_2$  katalysieren:



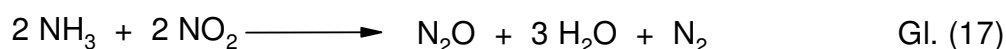


Erfolgt die Umsetzung von NO und NO<sub>2</sub> in einem äquimolaren Verhältnis, so liegt eine „Fast“-SCR-Reaktion vor, die eine um einen Faktor 10 höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Dabei spielt diese Reaktion vor allem in niedrigen Temperaturbereichen eine bedeutende Rolle [38]:

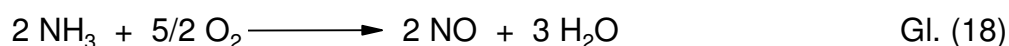


Liegen allerdings oxidationsaktive Gifte auf dem Katalysator vor, die in der Lage sind NO zu oxidieren, so findet die „Fast“-SCR-Reaktion ebenfalls statt, wenn das Eduktgas kein NO<sub>2</sub> enthält.

Neben der gewünschten Reaktion zu N<sub>2</sub> sind Nebenreaktionen möglich, vorwiegend die Bildung von N<sub>2</sub>O, wie im Folgenden gezeigt.



Die Oxidation von Ammoniak führt neben der Bildung von N<sub>2</sub>O auch zu NO wie in Gleichung (18) gezeigt.

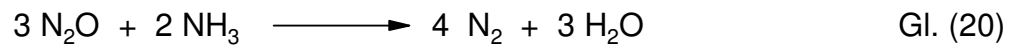


Die selektive katalytische Oxidation von Ammoniak zu N<sub>2</sub> verläuft gemäß folgender Gleichung:

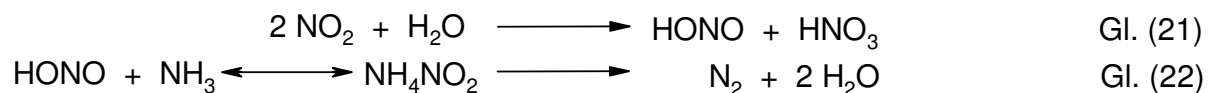


V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren zeigen eine signifikante Aktivität im Sauerstoffüberschuss bei bereits 150 °C [25]. Bei moderaten Temperaturen wird die gewünschte Reaktion gemäß Gleichung (12) beobachtet. Oberhalb 400 °C wird jedoch die Bildung von NO und N<sub>2</sub>O (Gl. (16)-(18)) sowie ein Anstieg des Verhältnisses von umgesetzten NH<sub>3</sub> zu umgesetzten NO ersichtlich.

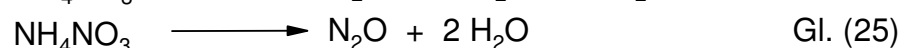
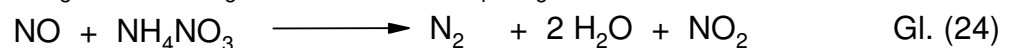
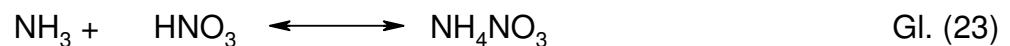
Im Fall der Eisenzeolithe erfolgt die Bildung sehr geringer  $\text{N}_2\text{O}$ -Mengen unter Standard-SCR-Bedingungen im Temperaturbereich zwischen 250 und 400 °C. Oberhalb 400 °C wird  $\text{N}_2\text{O}$  in seine Elemente zersetzt. Des Weiteren ist die Reaktion mit Ammoniak möglich.



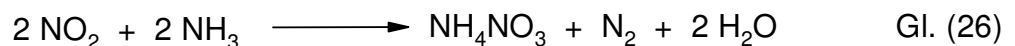
Bei geringer Temperatur erfolgt die Nitratbildung durch Disproportionierung von  $\text{NO}_2$ . Die bei der Disproportionierung gebildete Salpetrige Säure kann mit  $\text{NH}_3$  zu  $\text{N}_2$  und Wasser reagieren. Die Zersetzung des Ammoniumnitrits erfolgt bereits bei Temperaturen > 60 °C.



$\text{HNO}_3$  reagiert mit  $\text{NH}_3$  zu Ammoniumnitrat und anschließend mit  $\text{NO}$  zu  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und Wasser. Dies erfolgt lediglich in einem niedrigen Temperaturbereich von 140-170 °C. Ammoniumnitrat seinerseits kann in  $\text{N}_2\text{O}$  und Wasser zersetzt werden.



Die Bildung von Nitratspezies kann ebenfalls in  $\text{NO}_2$ -Überschuss gemäß Gleichung (26) stattfinden.



#### 2.4.3 Mechanismus der $\text{NH}_3$ -SCR-Reaktion an $\text{V}_2\text{O}_5$ -SCR-Katalysatoren

Der Mechanismus der  $\text{NO}_x$ -Reduktion mittels  $\text{NH}_3$  an auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  basierenden Katalysatoren wird bereits seit mehr als 30 Jahren in der Literatur kontrovers diskutiert. Sämtliche in der Literatur diskutierten Mechanismen der selektiven katalytischen Reduktion von  $\text{NO}_x$  mit Ammoniak beschreiben als einen der ersten

Schritte die Adsorption von Ammoniak an der Katalysatoroberfläche. Dabei kann Ammoniak sowohl an lewis- als auch an brønstedaciden Vanadiumzentren adsorbieren, die als V=O-Zentren bzw. V-OH-Zentren vorliegen. Die Adsorption von Ammoniak erfolgt hierbei koordinativ an Lewissäurezentren oder an Brønstedsäurezentren unter Bildung von  $\text{NH}_4^+$ -Spezies. Daraus resultieren unterschiedlich stark gebundene Ammoniakspezies [39, 40], wobei der an den Lewissäurezentren koordinierte Ammoniak thermisch stabiler als die  $\text{NH}_4^+$ -Spezies ist. Die Koordination des Ammoniaks kann des Weiteren auch koordinativ an Wolframylzentren sowie an W-OH-Gruppen erfolgen. Der Träger  $\text{TiO}_2$  selbst verfügt ebenfalls über Lewissäurezentren, an die der Ammoniak gebunden werden kann [39]. Hier ist eine konkurrierende Adsorption von NO an  $\text{Ti}^{4+}$ -Zentren möglich [40], die Wechselwirkungen sind jedoch relativ schwach. Die unterschiedlichen Bindungsarten des Ammoniaks an die Oberfläche eines  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Katalysators illustriert die folgende Abbildung.

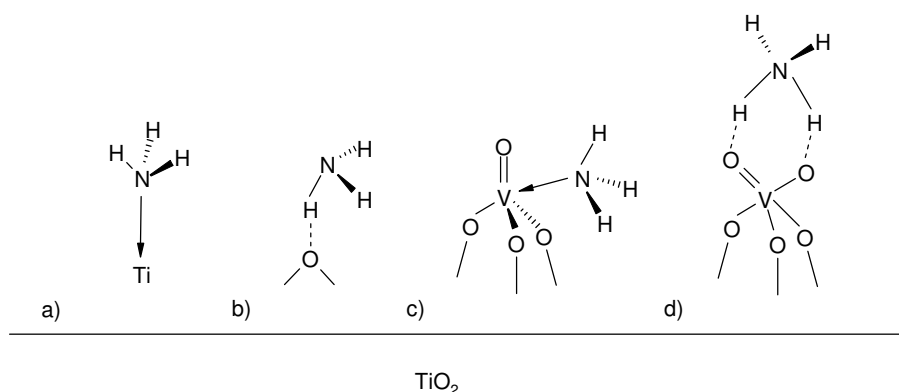


Abb. 11: Adsorptionsmöglichkeiten des Ammoniaks an der Katalysatoroberfläche; a) lewisgebunden an den Träger, b) H-gebunden an Oberflächensauerstoff, c) lewisgebunden an Vanadylspezies, d) brønstedgebunden an Vanadylspezies [39].

Diese Vielzahl an potentiellen Adsorptionsmöglichkeiten und diverser Oberflächenspezies führte dazu, dass in der Literatur viele Mechanismen in Bezug auf die SCR-Reaktion diskutiert werden. Takagi et al. [41] postulierten einen der ersten Reaktionsmechanismen, basierend auf Untersuchungen an einem  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator. Hierbei adsorbiert Ammoniak auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  unter Bildung von Ammoniumspezies. Diese adsorbierte Ammoniumspezies reagiert entsprechend des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus mit dem ebenfalls auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten  $\text{NO}_2$ , gebildet durch die Oxidation von NO mit  $\text{O}_2$ , zu den

Reaktionsprodukten  $N_2$  und Wasser. Eine Adsorption von NO auf der Katalysatoroberfläche sowie die Reaktion von NO mit  $NH_3$  in Abwesenheit von  $O_2$  wurden hingegen ausgeschlossen [41]. Inomata et al. [42] konnten eine Oxidation zu  $NO_2$  unter geringen NO- und  $O_2$ -Partialdrücken nicht beobachten. Stattdessen führten sie die gesteigerte Geschwindigkeit der SCR-Reaktion in Anwesenheit von Sauerstoff auf die höhere Konzentration an lewis-sauren  $V^{5+}=O$ -Zentren, die in die Reaktion involviert sind [42]. Dabei adsorbiert  $NH_3$  zunächst an den brønsted-sauren Zentren. Die gebildete  $NH_4^+$ -Spezies reagiert mit NO aus der Gasphase, entsprechend eines Rideal-Eley-Mechanismus, unter Einbeziehen benachbarter  $V^{5+}=O$ -Zentren über einen aktivierten Komplex zu  $N_2$ , Wasser und  $V^{4+}-OH$  ab. Anschließend werden die Vanadium(IV)-Spezies durch den Sauerstoff im Reaktionsgas oder bulk- $V^{5+}=O$ -Zentren wieder oxidiert [42].

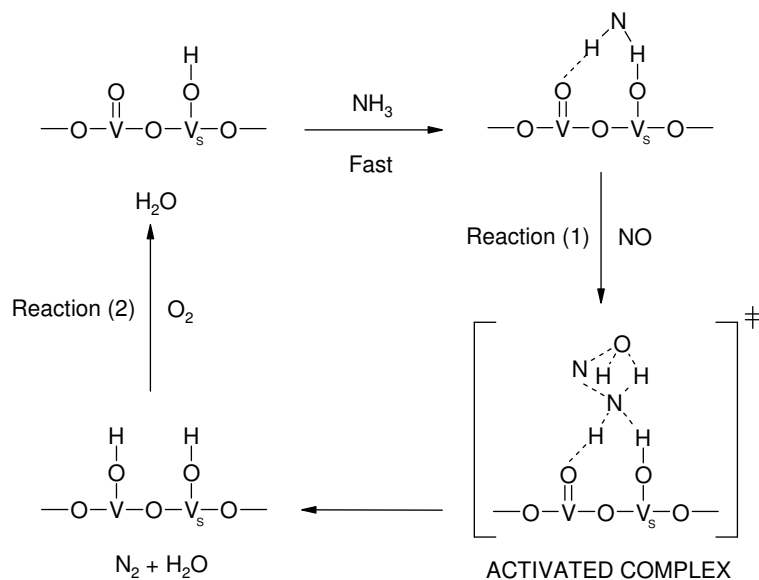


Abb. 12: Mechanismus der SCR-Reaktion nach Inomata et. al. [42].

Die Gruppe um Janssen [43] erweiterte den Mechanismus von Inomata et al. [42] unter Berücksichtigung der  $NH_3$ -Adsorption an unterschiedlichen Polyvanadaten, die miteinander in Gleichgewicht stehen.

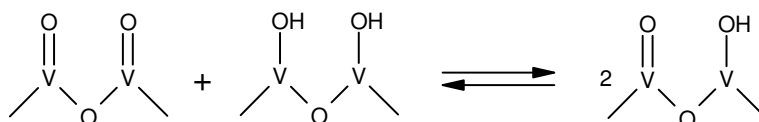


Abb. 13: Polyvanadate im Gleichgewicht [43].

Eine dissoziative Adsorption von Ammoniak an benachbarten  $V^{5+}=O$ -Zentren, die unter oxidierenden Bedingungen bevorzugt stattfinden sollte, müsste zur Bildung von  $V-OH_2$ -Spezies, gemäß Abbildung 14, führen. Hierbei reagiert die gebildete Spezies anschließend entsprechend eines Rideal-Eley-Mechanismus mit NO zu  $N_2$  und Wasser.

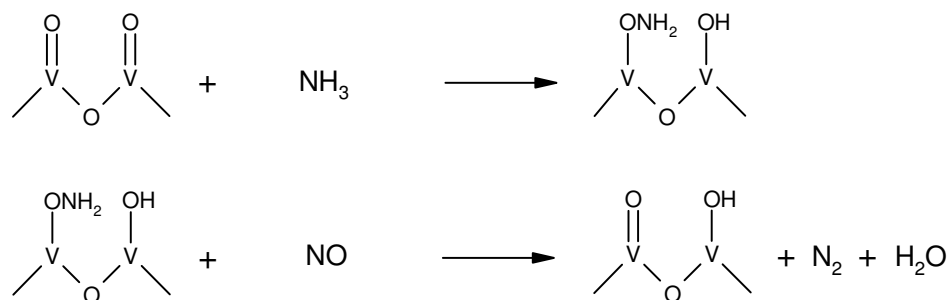


Abb. 14: Dissoziative Adsorption von Ammoniak [43].

Des Weiteren nehmen Janssen et al. [43] an, dass das gebildete Wasser sowohl aus der Reaktion von NO und  $NH_3$  an Vanadylzentren als auch aus Dehydrationsprozessen der Katalysatoroberfläche resultiert. Dabei läuft der letzt genannte Prozess deutlich langsamer ab. Ebenfalls möglich ist die Dehydration der Katalysatoroberfläche nach der dissoziativen Ammoniakadsorption. Hierbei kann die gebildete Spezies mittels NO zu  $N_2O$  und benachbarten  $V-OH$ -Spezies führen (Abb. 15) Als Quelle für die Stickstoffatome für die Bildung von  $N_2$  und  $N_2O$  dient in beiden Fällen NO und  $NH_3$  mit jeweils einem N-Atom. Dies ist bereits in der Literatur bekannt. Allerdings ist die hierfür katalytische Spezies noch nicht identifiziert [43].

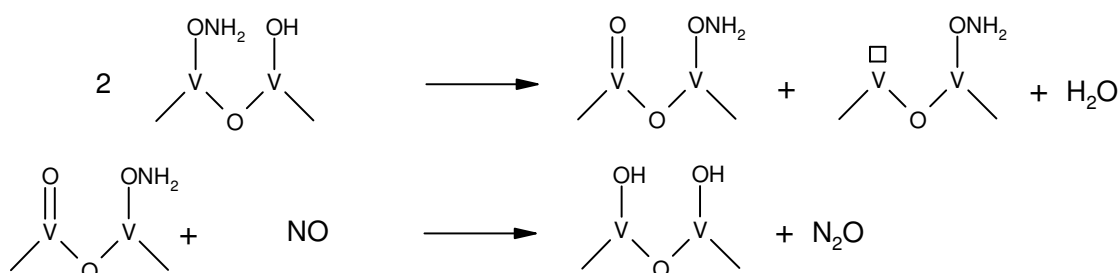


Abb. 15: Dehydrationsprozess und die Bildung von  $N_2O$  [43].

Die Gruppe um Ozkan [44] geht bei ihrem vorgeschlagenen Mechanismus ebenfalls vom dissoziativ adsorbierten Ammoniak aus, wenn benachbarte  $V^{5+}=O$ -Gruppen vorliegen. Diese Spezies ist gemäß Ozkan et al. [44] kurzlebig und kann mit dem Gittersauerstoff zu NO und Wasser reagieren. Im Fall von benachbarten  $V^{5+}=O$ - und

V-OH-Gruppen erfolgt hingegen die Reaktion zu  $\text{N}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}$ , indem die Spezies nach Ammoniakadsorption unter Einbezug von Gittersauerstoffatomen miteinander reagieren. Daneben können benachbarte V-OH-Spezies mit Ammoniak zu Ammoniumspezies führen, die gemäß der gewünschten SCR-Reaktion mittels NO zu  $\text{N}_2$  und Wasser reagieren. Bei den Untersuchungen zeigten sich weiterhin Wechselwirkungen des NO mit dem  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gitter in Form eines Sauerstoffaustausches [44]. Dies wurde durch Experimente deutlich, in denen NO durch  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  ersetzt wurde; nach Umschalten auf das isotopenmarkierte NO wurde  $^{15}\text{NO}$  detektiert. Ein Sauerstoffaustausch des Gitters mit molekularem Sauerstoff ist nach Ozkan et al. [44] ebenfalls denkbar.

Lietti et al. [45] postulierten einen Mechanismus, der im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Mechanismen eine Koordination von  $\text{NH}_3$  und seine weitere Reaktion an nur einem Lewissäurezentrum annimmt. Hierbei erfolgt zunächst die Bildung einer  $\text{V}^{4+}\text{-NH}_2$ -Spezies an der Katalysatoroberfläche unter Katalysatorreduktion, die mit dem NO aus der Gasphase zu einer aktivierten Ammoniakspezies  $\text{V}^{4+}\text{-NH}_2\text{NO}$  reagiert. Letztere zerfällt zu  $\text{N}_2$ , Wasser und zu einer V(IV)-Spezies, die anschließend mittels Sauerstoff aus dem Reaktionsgas zu V(V)-Spezies rückoxidiert wird. Der an Ti- oder W-Brønsted- und Lewissäurezentren gebundene Ammoniak wird hierbei als Puffer angesehen, der für eine ausreichende Bedeckung der aktiven Lewissäurezentren über Migration sorgt [45].

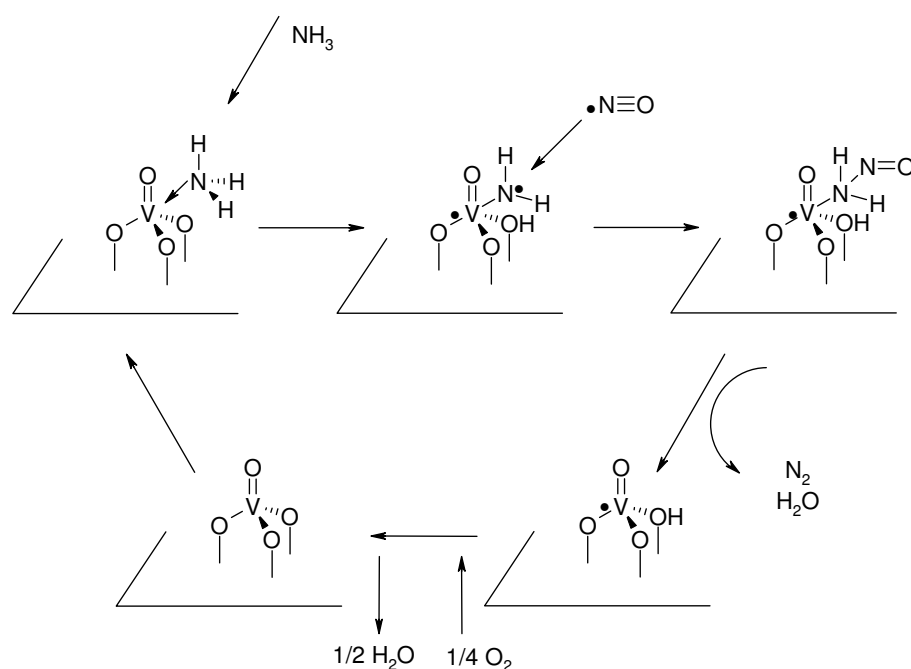


Abb. 16: Katalyzyklus der SCR-Reaktion nach Lietti et al. [45].

Mitte der 90er Jahre wurde erstmals ein Katalysatorzyklus formuliert, der sich aus zwei Einheiten zusammensetzt [46, 47]:

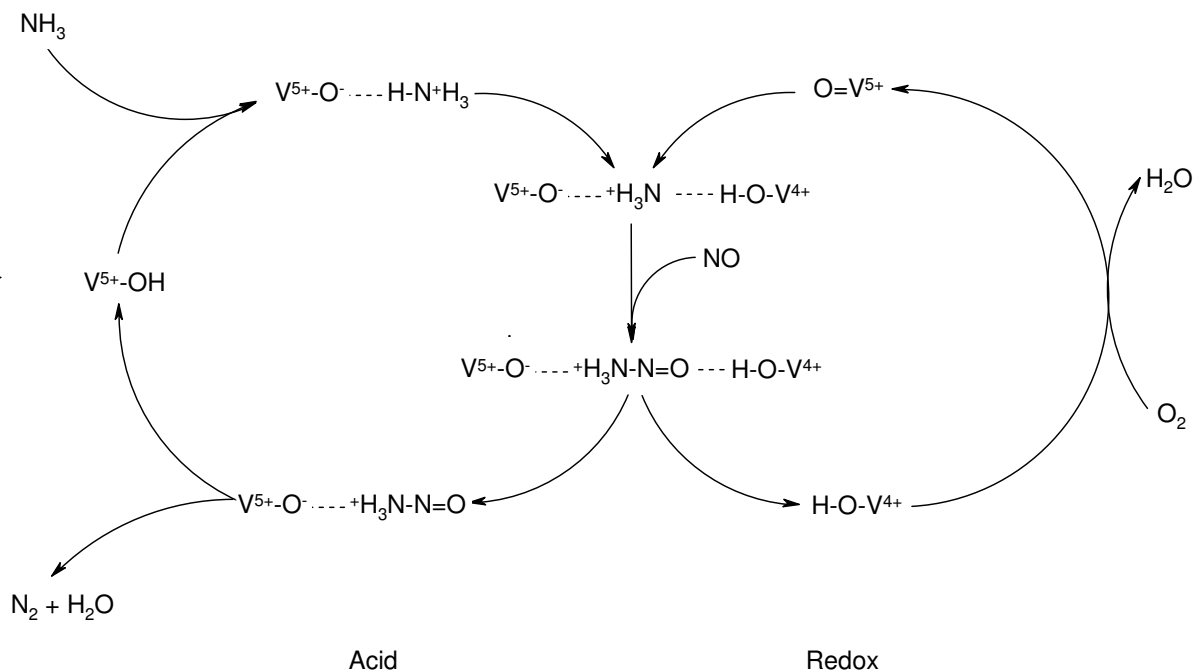
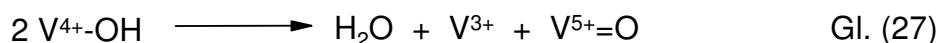


Abb. 17: Katalysezyklus der SCR-Reaktion nach Topsøe et al. [47].

Hierbei adsorbiert der Ammoniak zunächst an Brønstedsäurezentren unter Bildung von  $\text{NH}_4^+$ . Diese Ammoniakspezies ist vorwiegend in die SCR-Reaktion involviert, wie die Korrelation zwischen dem Verbrauch der schwächer gebundenen Ammoniakspezies, der  $\text{NH}_4^+$ -Spezies, und der Bildung von  $\text{N}_2$  bzw. der NO-Umsetzung an Katalysatoren mit unterschiedlicher Vanadiumbeladung im Zuge der SCR-Reaktion zeigt [47]. Eine entsprechende Korrelation wurde im Fall der Lewisäurezentren nicht beobachtet. Mit ansteigendem Vanadiumgehalt wurde eine deutlich erhöhte Menge an gebundenen Ammoniumspezies an Brønstedsäurezentren ersichtlich. Die neu gebildete Spezies tritt mit einem benachbarten  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ -Zentrum, vorwiegend terminale monomere Vanadylspezies, in Wechselwirkung und wird durch Protonentransfer aktiviert. Dies ist einhergehend mit der Entstehung von V(IV)-Kationen sowie mit der Bildung neuer OH-Gruppen [47]. Das NO reagiert aus der Gasphase mit der aktivierten Spezies zu einem Komplex, der über einen Zwischenschritt zu  $\text{N}_2$ , Wasser und einer  $\text{V}^{5+}-\text{O}-\text{H}$ -Spezies zerfällt. Dieser Komplex ist denkbar, da die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$ , das seinerseits ein Hinweis auf die Wechselwirkung von NO mit einer adsorbierten Ammoniakspezies ist, ebenfalls als Reaktionsprodukt möglich ist [44]. Die Reaktion benachbarter  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ - und  $\text{V}-\text{OH}$ -

Gruppen mit Ammoniak führt zu der Bildung einer V-ONH<sub>3</sub>-Spezies, die mit NO oder Sauerstoff weiter zu N<sub>2</sub>O und Wasser reagiert [44]. Gleichzeitig wird bei dem Zerfall des Komplexes im SCR-Katalysezyklus eine V<sup>4+</sup>-O-H-Spezies freigesetzt, die durch Sauerstoff im Reaktionsgas zu V<sup>5+</sup>=O oxidiert wird [47]. Dies erfolgt in folgenden Schritten:



Die zweite Teilreaktion läuft deutlich schneller als die erste ab, wodurch V(III)-Spezies nicht beobachtet werden [47]. Dieser postulierte Mechanismus der SCR-Reaktion wurde bis dahin in der Literatur mehrheitlich anerkannt.

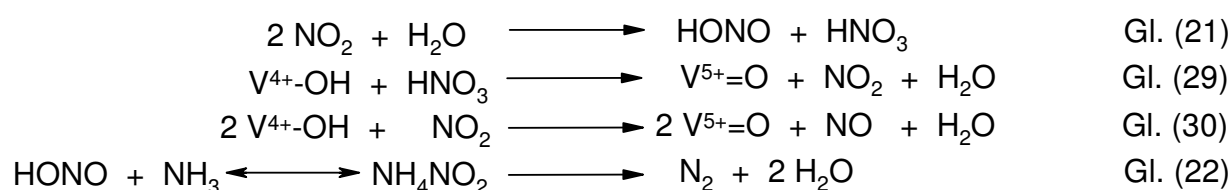
Went et al. [48] beobachteten des Weiteren einen Anstieg der SCR-Katalysatoraktivität mit zunehmender O<sub>2</sub>-Konzentration im Reaktionsgemisch, ein Hinweis auf eine schnelle Oxidation der V<sup>4+</sup>-OH-Spezies zu V<sup>5+</sup>=O-Spezies. Diese Teilreaktion wird als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angenommen [49]. Bei der Variation des O<sub>2</sub>-Gehaltes wurde ein stärkerer Aktivitätsanstieg im Fall des Vanadiumkatalysators ersichtlich, der einen höheren Anteil an polymeren Vanadiumspezies aufwies. Dieser Katalysator zeigte jedoch eine abnehmende N<sub>2</sub>-Selektivität mit höherem O<sub>2</sub>-Gehalt im Zuge der NH<sub>3</sub>-Oxidation zu N<sub>2</sub>O. Monomere Vanadiumspezies führten hingegen zur N<sub>2</sub>-Bildung unabhängig der O<sub>2</sub>-Konzentration. Gemäß Went et al. [48] ist eine Optimierung des Katalysators in Bezug auf den Vanadiumgehalt von bedeutender Wichtigkeit, um hohe Aktivitäten sowie hohe N<sub>2</sub>-Selektivitäten zu erhalten. Hierzu sollte der Katalysator eine hohe Dichte an Monomeren und Dimeren aufweisen, Polymere sowie V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Kristallite sollten hingegen vermieden werden [48].

Neuste Dichte-Funktional-Theorie-Berechnungen an V<sub>2</sub>O<sub>9</sub>H<sub>8</sub>-Clustern zeigten, vergleichbar zum Katalysezyklus von Topsøe et al. [47], eine bevorzugte Adsorption von Ammoniak an Brønstedtsäurezentern; die Koordination an Lewissäurezentren ist im Vergleich zur Adsorption an Brønstedtsäurezentren energetisch ungünstiger [50]. Die gebildeten NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Spezies reagieren anschließend mit gasförmigem NO zu NH<sub>3</sub>NHO-Spezies, wobei diese Teilreaktion als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert wurde. Die NH<sub>3</sub>NHO-Spezies reagiert unter H-Transfer zum Cluster zu NH<sub>2</sub>NO. Anschließend erfolgt ein weiterer H-Transfer zwischen der



gebildeten HN=NOH-Spezies und den V=O- und V-OH-Spezies des Clusters, wobei die Spezies zu H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> zerfällt. Hierbei zeigte sich eine energetisch günstigere Zersetzung am Cluster im Vergleich zur Zersetzung in der Gasphase [50]. Dichtefunktional-Theorie-Berechnungen am V<sub>4</sub>O<sub>16</sub>H<sub>12</sub>-Cluster machten ebenfalls die Bildung von NH<sub>3</sub>NHO-Spezies ersichtlich, die unter Einbeziehung von V=O-Spezies zu NH<sub>2</sub>NO-Spezies weiter reagieren [51]. Eine Isomerisierung und Zersetzung der letzt genannten Spezies führt anschließend zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Hierbei wurde als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Vergleich zu [50] die Weiterreaktion der NH<sub>3</sub>NHO-Spezies bestimmt. Diese Spezies wird möglicherweise durch die H-Wechselwirkung mit umgebenden V=O- und V-OH- sowie mit TiOH-Gruppen des Trägers stabilisiert [51].

Neben der Diskussion zum Mechanismus der Standard-SCR-Reaktion erfolgte diese ebenfalls für die „Fast“-SCR-Reaktion. In diesem Fall liegen jedoch deutlich weniger Arbeiten vor. Im Gegensatz zu der Standard-SCR-Reaktion werden bei der „Fast“-SCR-Reaktion die reduzierten Vanadiumzentren durch NO<sub>2</sub> bzw. HNO<sub>3</sub> oxidiert (Gl. (29)-(30)). Die Oxidation erfolgt hierbei deutlich effektiver als mit gasförmigen Sauerstoff und führt somit zum Anstieg der SCR-Reaktionsgeschwindigkeit [39, 52]. Dies ist jedoch nur bei Temperaturen von bis zu 250 °C ersichtlich. Dabei erfolgt die Nitratbildung durch Reaktion von NO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O bei geringer Temperatur. Die bei der Reaktion gebildete Salpetrige Säure kann hingegen mit NH<sub>3</sub> zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O reagieren (Gl. (22)).



#### 2.4.4 Mechanismus der NH<sub>3</sub>-SCR-Reaktion an Fe-Zeolith-SCR-Katalysatoren

Über den Mechanismus der SCR-Reaktion mit Ammoniak und über die im eisenausgetauschten Zeolithen vorliegenden Aktivzentren ist in der Literatur deutlich weniger als im Fall des auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> basierenden Katalysators bekannt. Zeolithe verfügen, wie auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> basierende Katalysatoren, sowohl über Lewis- als auch über

Brønstedsäurezentren. Die Brønstedacidität der Zeolithe wird auf die Bildung von Si(OH)Al-Gruppen und auf terminale Si-OH-Gruppen zurückgeführt [53]. Lewisacidität wird durch koordinativ ungesättigte Aluminiumatome hervorgerufen [53].

Long et al. [54] postulierten einen Mechanismus, der eine Oxidation von NO am Zeolithen im Gegensatz zu den auf  $V_2O_5$  basierenden Katalysatoren voraussetzt. Eine Adsorption von NO und weiterer Spezies wie  $NO_3^-$  sowie großer Mengen an  $NO_2$  auf der Katalysatoroberfläche bei der simultanen Dosierung von NO und  $O_2$  wurde mittels FTIR-Experimenten bereits beobachtet [54]. Unter SCR-Bedingungen adsorbiert Ammoniak an Brønstedsäurezentren unter Bildung von  $NH_4^+$ . Gleichzeitig wird NO an  $Fe^{3+}$ -Zentren durch molekularen Sauerstoff zu  $NO_2$  oxidiert, das mit  $NH_4^+$  einen  $NO_2(NH_4^+)_2$ -Komplex bildet. Dieser reagiert anschließend mit NO aus der Gasphase zu  $N_2$  und  $H_2O$ . Die Anwesenheit von Eisen ist hierbei von entscheidender Bedeutung, da die SCR-Reaktion an nicht ausgetauschten Zeolithen zu sehr geringen NO-Umsätzen führt; der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt somit in der Oxidation von NO zu  $NO_2$  [54]. Hierbei zeigte sich eine höhere NO-Oxidationsaktivität der binuclearen  $Fe^{3+}$ -Komplexe im Vergleich zu isolierten  $Fe^{3+}$ -Spezies aber auch gleichzeitig eine stärkere Produktinhibierung [55]. Die Einbeziehung von Nitratspezies in den Reaktionsmechanismus, gebildet durch eine Reaktion von  $NO_2$  mit  $H_2O$ , wurde unter der Annahme der schnellen Weiterreaktion von  $NO_2$  mit  $NH_4^+$  dabei ausgeschlossen [54].

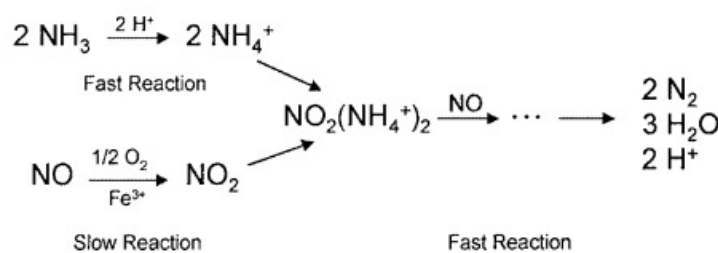
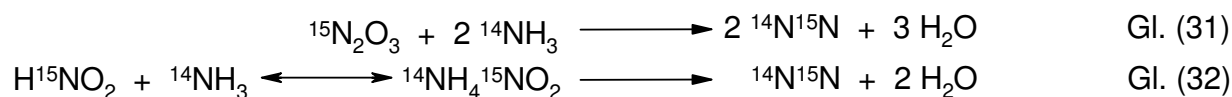


Abb. 18: SCR-Mechanismus nach Long et al. [54].

Sun et al. [56] konnten mittels Isotopenmarkierung einen weiteren Reaktionsweg über die Zwischenstufe  $NH_4NO_2$  beobachten, das zu  $N_2$  und Wasser reagiert. Dabei zeigte die Isotopenmarkierung, dass ein Stickstoffatom von  $NH_3$  und ein weiteres von NO für die Bildung von  $N_2$  involviert sind.



## 2.5 Chemische Analysen gealterter Abgaskatalysatoren in der Literatur

Katalysatoren zur selektiven katalytischen Reduktion auf Basis des Vanadiumpentoxids werden seit über 20 Jahren zur Abgasnachbehandlung in stationären Abgasquellen eingesetzt. Es existiert somit eine Vielzahl an Untersuchungen, die sich mit vergifteten  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Katalysatoren befassen. Diese Informationsvielfalt trifft jedoch nicht für vergiftete, auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  basierende Katalysatoren in mobilen Abgasquellen zu. Stattdessen existieren unzählige Veröffentlichungen insbesondere zur Vergiftung von 3-Wege-Katalysatoren.

### 2.5.1 Chemische Analysen von auf $\text{V}_2\text{O}_5$ basierenden Katalysatoren

Die Untersuchungen vergifteter  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Katalysatoren beinhalten beispielsweise die chemischen Analysen fünf unterschiedlicher Katalysatoren, die in Kohlekraftwerken mit unterschiedlich zusammengesetzter Biomasse als Brennstoff eingesetzt wurden [57]. Diese Katalysatoren wiesen höhere Gehalte an P, Ca, Na, K, S, Al, Si und As im Vergleich zum frischen Katalysator auf, wobei die Gehalte in Strömungsrichtung des Katalysators abnahmen. Dabei wurden Phosphorgehalte von bis zu 4,9 Ma.% ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), Kaliumgehalte bis zu 0,65 Ma.% ( $\text{K}_2\text{O}$ ), Natriumgehalte von bis zu 1,5 Ma.% ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) Kalziumgehalte von bis zu 9 Ma.% ( $\text{CaO}$ ) und Schwefelgehalte von bis zu 20 Ma.% ( $\text{SO}_3$ ) nachgewiesen. Die Gehalte des frischen Katalysators wurden entsprechend bis zu < 0,09 Ma.%, < 0,05 Ma.%, < 0,03 Ma.%, 1,4 Ma.% und 3,6 Ma.% bestimmt. Dabei variierten die Gehalte der gealterten Katalysatoren mit der Alterungszeit, dem Brennmaterial und der Art des Kessels. Daneben konnte ein Abfall der Katalysatoroberflächen der vergifteten Katalysatoren nachweisen werden. Die Abnahme der Katalysatoroberfläche von 55  $\text{m}^2/\text{g}$  im Fall des frischen Katalysators auf 39,8  $\text{m}^2/\text{g}$  für einen gealterten Katalysator sowie die Ablagerung der oben genannten Komponenten führten zur Abnahme der Katalysatorperformance,

die sich in relativen Aktivitäten (Aktivität des vergifteten Katalysators/Aktivität des unvergifteten Katalysators) im Bereich von 0,8 bis zu 0,37 zeigten [57]. Eine weitere Veröffentlichung [58] befasste sich mit der Desaktivierung durch Phosphor, wobei in diesem Fall ein kommerzieller auf  $V_2O_5$  basierender Katalysator einem synthetischen und einem realen Rauchgas ausgesetzt wurde. Das synthetische Rauchgas enthielt  $H_3PO_4$ , dagegen resultierte das reale Rauchgas aus der Verbrennung von Kohle und des mineralischen Phosphats Apatit- $(CaOH)Ca_5OH(PO_4)_3$  bzw. des organischen Trimethylphosphats  $(CH_3)_3PO_4$ . Eine deutliche Abnahme der Katalysatoraktivität wurde schon bei niedrigen Phosphatkonzentrationen beobachtet, wobei der Phosphor nicht nur auf der Katalysatoroberfläche, sondern auch in bis zu 50  $\mu m$  Eindringtiefe im Katalysator nachgewiesen werden konnte. Hierbei wurden  $P_2O_5$ -Gehalte von bis zu 0,4 Ma.% bestimmt [58]. Kommerzielle, auf  $V_2O_5$  basierende Katalysatoren, die im Verbrennungsreaktor mit dem Brennstoff Holz (20%) und Stroh (80%) eingesetzt wurden, wiesen hingegen eine teilweise Bedeckung der Katalysatoroberfläche durch  $K_2SO_4$  auf [59]. Weitere Untersuchungen eines in einem Verbrennungsreaktor über 6500 Stunden gealterten Katalysators mit einem Brennstoff aus Holz (90%) und Torf (10%) zeigten deutliche Einbußen in der Aktivität [60]. Der Aktivitätsabfall um 15% wurde auf hohe Kaliummengen auf dem Katalysator (0,5 Ma.%) nach der Vergiftung zurückgeführt. Im Vergleich dazu enthielt der frische Katalysator lediglich einen Kaliumgehalt von 0,03 Ma.% [60]. Eine Simulation der Desaktivierungseigenschaften des im Verbrennungsreaktor eingesetzten Katalysators durch Vergiftung mittels aus Kaliumlösungen generierter Aerosole führte ebenfalls zu Kaliumablagerungen, wobei diese Katalysatoren Kaliumgehalte von 0,2 Ma.% bis 0,4 Ma.% aufwiesen und vergleichbare Aktivitätseinbußen wie der im Verbrennungsreaktor vergiftete Katalysator zeigten [60]. Weitere Vergiftungen durch kaliumhaltige Aerosole führten zu deutlichen Katalysatordesaktivierungen, wobei die durch KCl vergifteten Katalysatoren eine Vergiftungsgeschwindigkeit von 1,1% pro Tag zeigten. Die Vergiftung mit  $K_2SO_4$  erfolgte mit 0,4% pro Tag deutlich langsamer [61]. Alkalimetalle wurden ebenfalls in weiteren Arbeiten als Vergiftungskomponenten identifiziert [62, 63], wobei ihre Konzentration mit zunehmender Betriebszeit des Katalysators anstieg. Hierbei konnte eine Korrelation zwischen dem Alkalimetallgehalt auf bzw. im Katalysator und der Desaktivierungsstärke bei Proben mit mittlerem Vanadiumanteil, für Biokraftstoffe

optimiert, beobachtet werden. In diesem Fall wurde ein Aktivitätsverlust von 40% bei einem Alkaligehalt von etwa 2 Ma.% ersichtlich. Der Katalysator mit einem höheren Vanadiumgehalt, der bei stark alkalihaltigen Rauchgasen zum Einsatz kommt, führte hingegen zu einer verlangsamten Katalysatordesaktivierung [62].

### 2.5.2 Chemische Analysen von auf Edelmetall basierenden Katalysatoren

Im Gegensatz zu auf  $V_2O_5$  basierenden Katalysatoren werden zahlreiche Veröffentlichungen zu in mobilen Abgasquellen vergifteten 3-Wege-Katalysatoren gefunden.

Die Untersuchung zweier 3-Wege-Katalysatoren nach einer Laufzeit von 102000 bzw. 120000 Meilen erfolgte durch Rokosz et al. [64]. Dabei handelte es sich um gealterte Katalysatoren mit einem zweischichtigen Washcoat (untere Schicht:  $CeO_2$ , obere Schicht  $Al_2O_3$ ). Der 102000 Meilen gealterte 3-Wege-Katalysator wies im vorderen Katalysatorbereich einen Phosphorgehalt von 5,3 Ma.% auf, im Katalysatorausgangsbereich hingegen lediglich 1,2 Ma.%. Dabei wird der Phosphor auf der Washcoatoberfläche und im Washcoat gefunden [64]. Eine Abnahme der Vergiftungskomponente in Strömungsrichtung wurde ebenfalls bei den Komponenten Zink (von 3,1 Ma.% auf 0,3 Ma.%) und Kalzium ersichtlich (von 0,5 Ma.% auf 0 Ma.%), die vorwiegend auf dem Washcoat als Phosphat vorlagen [64]. Der Katalysator wies daneben vor allem hohe Konzentration an  $MgZn_2(PO_4)_2$  sowie  $Ce(PO_3)_3$  und  $AlPO_4$  auf. Bei dem Katalysator nach 120000 Meilen Einsatz wurden relativ großen Mengen an  $CaZn_2(PO_4)_2$  und wiederum  $AlPO_4$  festgestellt. Dieser Katalysator wies ebenfalls, wie der zuvor beschriebene Katalysator (102000 Meilen), abnehmende Konzentrationen an Vergiftungskomponenten mit zunehmender Strömungslänge im Katalysator auf (P: von 3,3 Ma.% auf 0,5 Ma.%; Zn: 1,6 Ma.% auf 0,1 Ma.%; Ca: 0,4 Ma.% auf 0 Ma.%). Diese Gehalte waren ausreichend, um die Aktivität des Katalysators herabzusetzen, wie Aktivitätsmessungen der Proben aus dem vorderen, mittleren und hinteren Bereich des 3-Wege-Katalysators bei der Propenoxidation zeigten [64]. Die Probe aus dem vorderen Bereich, die als Katalysator fungierte, erreichte niemals vollständigen Propenumsatz. Dies wurde auf die dicke Phosphatschicht auf dem Katalysator sowie auf die thermische Alterung zurückgeführt. Die Probe aus dem mittleren Bereich zeigte ebenfalls eine starke

Desaktivierung, obwohl keine Phosphatschicht auf dem Katalysator vorhanden war. In diesem Fall wurde die geringere Aktivität auf das Phosphat im Washcoat ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{PO}_3)_3$ ) zurückgeführt, das ebenfalls desaktivierend wirkte [64, 65]. Die Probe aus dem hinteren Bereich zeigte einen ähnlichen Propenumsatzverlauf wie ein im Motorprüfstand gealterter Katalysator. Hier konnte eine Desaktivierung aufgrund Verunreinigungen vernachlässigt werden; es lag lediglich eine thermische Desaktivierung vor. In einer weiteren Arbeit wurde der Konzentrationsverlauf der Vergiftungskomponenten sowohl in axialer als auch in radialer Richtung nach einer Katalysatorlaufzeit von 59000 km ermittelt [66]. Zunächst konnten geringere relative Konzentrationen der Elemente des Washcoates (Al, Ce, Rh) beim gealterten Katalysator im Vergleich zum frischen Katalysator nachgewiesen werden. Vermutlich waren dafür die Bedeckung der aktiven Oberfläche durch unterschiedliche Verbindungen und/oder der Austrag der Komponenten während des Katalysatoreinsatzes verantwortlich. Der Austrag der Washcoat- und Edelmetallkomponenten ist in der Literatur bereits bekannt [67, 68]. Weiterhin wurden die Katalysatoren hinsichtlich der Vergiftung mit den Komponenten Phosphor, Zink, Nickel und Blei untersucht. Man stellte die höchsten Mengen an Phosphor und Blei im vorderen Bereich des Katalysators fest, die mit der Länge des Monolithen abnahmen, wobei der hintere Bereich frei von Vergiftungskomponenten war [66]. Bei Untersuchungen eines 30000 km gealterten 3-Wege-Katalysators konnte ebenfalls eine Zunahme der Vergiftungskomponenten Kalzium, Zink, Phosphor, Kupfer und Blei nachgewiesen werden, wobei die Phosphor- und Kalziumkonzentrationen deutlich in der äußersten Washcoatschicht überwiegen [69]. Zusätzlich wurde  $\text{CePO}_4$  detektiert, welches möglicherweise ebenfalls für die schlechter werdende Katalysatorperformance verantwortlich ist. Zink, Phosphor sowie Blei konnten auch auf zwei weiteren 3-Wege-Katalysatoren detektiert werden [70]. Diese Katalysatoren wurden nach 44000 bzw. 66000 km ausgebaut und mit einem frischen Katalysator verglichen (0 km), wobei die zu untersuchenden Proben aus den vorderen Bereichen der Katalysatoren (2 cm) stammen. Die vergifteten Katalysatoren wiesen des Weiteren geringere Oberflächen im Vergleich zum frischen Katalysator auf. Die Ablagerung von Phosphor und Zink führten möglicherweise zur Abnahme der aktiven Oberfläche aufgrund der Bildung von glasartigen Verbindungen durch Phosphor, Zink, Kalzium und den Washcoatkomponenten. Dabei kann es sich um  $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ ,

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  sowie  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  handeln [64, 71]. Mittels XRD konnten zudem  $\text{CePO}_4$  und  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  detektiert werden [70]. Gleichzeitig wurde bei den Aktivitätstests eine langsamere Desaktivierung der Katalysatorproben mit zunehmender Kilometeranzahl ersichtlich [70]. Der Vergleich der Katalysatoren nach 44000 bzw. 66000 km zeigte nahezu identische Umsätze an  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Dies führt zu der Annahme, dass bereits geringe Mengen an  $\text{CePO}_4$  eine Schicht bilden und weiteres  $\text{CePO}_4$  nur zu einer Verdickung dieser Schicht führt [70]. Weitere umfangreiche Untersuchungen kommerzieller palladium- und nickelhaltiger Katalysatoren erfolgte durch die Gruppe von Zotin et. al. [72]. Die Katalysatoren wurden in dieser Studie für 150 bzw. 300 Stunden in einem Motorprüfstand eingesetzt und hinsichtlich ihrer Desaktivierung untersucht. Die Alterungsdauer von 300 h sollte einen Katalysatoreinsatz von 80000 km simulieren. Dabei wurden einige Katalysatoren bei höheren Temperaturen ( $> 1100^\circ\text{C}$ ) und/oder unter Einsatz zweier unterschiedlicher Kraftstoffarten gealtert. Diese enthielten verschiedene Schwefelgehalte (400 bzw. 700 ppm), aufgrund dessen der Einfluss dieser Komponente ebenfalls bestimmt werden konnte. Die Desaktivierung der Katalysatoren konnte auf thermische, chemische und mechanische Einflüsse zurückgeführt werden. Mittels SEM konnte beobachtet werden, dass es bei einigen Katalysatoren zum Materialverlust zum einen aufgrund von Sintern des Washcoats und zum anderen durch dessen Abnutzung gekommen ist, wobei sich letzteres durch eine dünner werdende Washcoatschicht bemerkbar machte. Bei einigen Katalysatoren stellte man zudem große Palladiumpartikel fest, wogegen auf anderen Katalysatoren wiederum fein verteilte Metallpartikel beobachtet wurden. Weiterhin wies ein Teil der Katalysatoren Phosphor-, Kalzium- und Schwefelverunreinigungen auf. Diese Komponenten konnten Angelidis und Sklavounos [73] durch SEM-EDX-Studien nachweisen sowie Cabello Galisteo et al. [74] bei durch 48000 km und 77000 km Fahrbetrieb gealterten Katalysatoren. Dabei liegt Phosphor als Phosphat und Schwefel als Sulfat vor, was aus den hohen Bindungsenergien geschlossen wurde [74]. Andersson et al. [75] konnten ebenfalls Phosphor, Kalzium und Zink auf einem Katalysator nachweisen, der 80000 bzw. 160000 km gealtert wurde. Es zeigte sich eine hohe Phosphorkonzentration an der Katalysatoroberfläche sowie im Katalysatoreingangsbereich; die Schwefelverteilung im Washcoat und in Strömungsrichtung war hingegen konstant [76].

### 2.5.3 Chemische Analysen von zeolithischen Katalysatoren

Veröffentlichungen in Hinblick auf gealterte zeolithische Katalysatoren, die in mobilen Abgasquellen eingesetzt werden, sind in der Literatur, wie im Fall der auf Vanadiumpentoxid basierenden Katalysatoren, ebenfalls kaum vorhanden.

Die Alterungen eines cerausgetauschten Zeolithen in realen und simulierten Abgasen wurde von van Kooten et al. [77] durchgeführt. Für die Vergiftung über eine Dauer von 5000 Minuten bei 450 °C im realen Abgas wurde ein wassergekühlter (3 Zylinder, 1,39 L, 10 kW) Dieselmotor mit einem NO<sub>x</sub>-Ausstoß von etwa 880 vppm sowie ein Dieselmotorkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von 0,04 Ma.% eingesetzt. Das reale Abgas führte dabei zu einem starken Aktivitätsabfall, der NO-Umsatz fiel von 65% auf 35%. Die Aktivitätsabnahme wurde auf die Vergiftung des Katalysators durch die Komponenten Phosphor, Schwefel und Zink zurückgeführt, die auf dem Katalysator zu 0,1 Ma.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2,8 Ma.% SO<sub>3</sub> und 0,0076 Ma.% ZnO nachgewiesen wurden [77]. Die Vergiftung im simulierten Abgas erfolgte ebenfalls bei 450 °C (5 Tage). Dabei erfolgte der Einsatz eines Reaktionsgasgemischs aus jeweils 900 vppm NO und NH<sub>3</sub>, 12 Vol% H<sub>2</sub>O, 5 Vol% O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>. In diesem Reaktionsgas wurde lediglich ein schwacher Abfall des NO-Umsatzes von 90% auf 80% beobachtet, der lediglich auf Dealuminierung zurückgeführt werden konnte [77].

Cheng et al. [78] veröffentlichten eine Studie eines am Teststand gealterten kupferausgetauschten Zeolithen. Die Alterung erfolgte 2500 Stunden, wodurch ein Einsatz von etwa 120000 Meilen simuliert werden sollte. Charakterisierungen der frischen und der gealterten Katalysatoren zeigten zum einen keinen Austrag von Kupfer, jedoch zum anderen ein Wachstum der Kupferpartikel von 5 µm auf 25 µm. Des Weiteren wurden große Mengen an Phosphor, Kalzium und Zink über die gesamte Kanallänge des Monolithen gefunden, mit den höchsten Konzentrationen der Vergiftungskomponenten am Katalysatoreingang [78]. Damit einhergehend war der Abfall der Katalysatoroberfläche von 112 m<sup>2</sup>/g auf 23 m<sup>2</sup>/g und der SCR-Aktivität in Richtung des Kanaleingangs des Katalysators, die mit einer abnehmenden Ammoniak-speicherfähigkeit verbunden waren [78]. Weiterhin weist HCl eine desaktivierende Wirkung auf einem kupferausgetauschten Zeolithen auf [79].

Die Vergiftung zeolithischer eisenausgetauschter Katalysatoren mit Phosphor und Schwefel wurde von Silver et. al. [80] durchgeführt, indem ein künstliches Abgas erzeugt wurde, das eine Phosphorkomponente und 0 bzw. 350 ppm Schwefel enthielt. Untersuchungen des Phosphorprofils innerhalb des Monolithen zeigten



ebenfalls abnehmende Phosphorgehalte in Strömungsrichtung im Katalysator [80]. Der hohe Phosphoranteil hatte eine Blockierung der Aktivzentren durch Phosphor zur Folge. Damit einhergehend waren eine abnehmende Aktivität und gleichzeitig ein höherer  $\text{NH}_3$ -Slip ( $\text{NH}_3$ -Durchbruch, Emission von nicht reagiertem  $\text{NH}_3$ ). Ein Einfluss des Schwefels auf die Aktivität und auf den  $\text{NH}_3$ -Slip wurde hingegen nicht ersichtlich [80].

## 2.6 Mögliche Eintragsquellen potentieller Katalysatorgifte

Das Abgasnachbehandlungssystem bietet aufgrund seiner Komplexität viele mögliche Quellen zur Katalysatorgifteintragung. Hierbei zählen zum einen die Verunreinigungen und Additive im Dieselkraftstoff, wie z. B. Al, Ca, Fe, Mg und Si [81]. Daneben sind viele weitere Elemente (Zn, Cr, Cu, Ti, Mo) in geringeren Konzentrationen vorhanden [81]. Diverse Additive werden dem Kraftstoff beigemischt, um seine Eigenschaften durch Fließverbesserer, Korrosionsinhibitoren sowie Entschäumer zu verbessern. Beispielsweise wird Cer als Additiv in den Kraftstoff eingedüst, um die Oxidation von Ruß im Partikelfilter zu katalysieren [82]. Zum anderen ist Schwefel ein im Dieselkraftstoff vorhandenes bekanntes Gift. Aufgrund weiterer Richtlinien wird die Schwefelkonzentration im Kraftstoff stetig herabgesetzt, wodurch der Einfluss von Schwefel in Zukunft womöglich an bedeutender Relevanz verliert [83]. Dennoch sind geringe Schwefelmengen im Dieselkraftstoff unvermeidlich, denn die vollständige Entfernung der bereits geringen Schwefelmengen ist mit hohen Kosten verbunden [84]. Die Anforderungen für den Dieselkraftstoff sind europaeinheitlich spezifiziert (DIN EN 590) [85]. Additive in Schmierölen führen hingegen zum Eintrag der Komponenten Zn, S und P in Form von ZDDP (Zinkdialkyldithiophosphat) [86] sowie von Erdalkalimetallen Ca und Mg [87], wobei der P-Gehalt zwischen 0,05 und 0,11 Ma.% variiert. Die weiteren Gehalte der im Schmieröl vorhandenen Komponenten liegen bei 11,1 Ma.% C, je 0,3 Ma.% Ca und S sowie je 0,11 Ma.% Zn, P und Mg [88]. Der ZDDP-Zusatz wird hierbei dem Schmieröl beigemischt, um Korrosionseffekte sowie Motorabrieb und Oxidation des Öls zu reduzieren [89]. Neuere Untersuchungen setzen Schmieröladditive auf Basis von Bor- [90] sowie Molybdänverbindungen ein, um den

negativen Effekt von Phosphor zu umgehen. Alkalimetalle werden hingegen vorwiegend durch den Einsatz von Biodiesel in das katalytische Abgasnachbehandlungssystem eingetragen. Alkalimetalloxide bzw. -alkoholate werden als Katalysatoren für die Umesterung von Pflanzenöl, beispielsweise Rapsöl, mit Methanol eingesetzt. Der daraus gewonnene Rapsölmethylester RME wird als Biodiesel dem herkömmlichen Dieselkraftstoff mit bis zu 5% beigemischt, wenn die Spezifikationen des Biodiesels gemäß DIN EN 14214 erfüllt sind [91]. Eine weitere potentielle Eintragsquelle für Alkalimetalle ist die Harnstofflösung Adblue<sup>®</sup>. Diese kann neben Na und K eine Vielzahl an Metallen enthalten, deren maximale Konzentrationen durch die Spezifikationen gemäß DIN V 70070 mit bis zu 0,2 mg/kg (Cu, Cr, Zn) bzw. 0,5 mg/kg (Al, Ca, Mg, Fe, PO<sub>4</sub>) festgelegt ist [92]. Diverse Komponenten gelangen zudem durch die Ansaugluft in das katalytische System, wobei in diesem Fall Na, K, Cl und Ca die eingetragenen Hauptbestandteile darstellen [93]. Denkbar ist daneben der Eintrag von den Metallen Al, Cr, Cu und Fe, die durch Motorabrieb freigesetzt werden. Im Fall des Kupfers ist zusätzlich seine Freisetzung durch Abnutzung anderer Komponenten wie der Bremsbeläge [94] bekannt, wodurch seine Durchsetzung als Komponente in der Ansaugluft durch das Abgasnachbehandlungssystem denkbar ist.

Die durch das katalytische Abgasnachbehandlungssystem durchgesetzten Komponenten werden bei hohen Temperaturen bei der Verbrennung des Dieselkraftstoffes zersetzt. Die Zersetzungsprodukte sind zum einen diverse Oxide, beispielsweise CaO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, ZnO, MgO sowie unterschiedliche Kombinationen potentieller Katalysatorgifte wie CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub> und Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [88]. Bei unvollständiger Verbrennung des Kraftstoffes werden zusätzlich Rußpartikel erhalten, die verschiedene Komponenten (Al, Ca, Mg, Cu, Fe, Si, S, P, Zn) aufweisen können [95, 96].

## 2.7 Vergiftungswirkung von Giften auf den $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$ -Katalysator

### 2.7.1 Vergiftungswirkung von Alkali- und Erdalkalimetallen

Die Vergiftungswirkung von Alkali- und Erdalkalimetallen wurde in der Literatur bereits ausführlich beschrieben [95, 97]. Ein besonderer Fokus liegt hierbei insbesondere bei der Katalysatorvergiftung durch Kalium, das als ein sehr starkes Katalysatorgift fungiert. Die Katalysatordeaktivierung ist dabei umso stärker ausgeprägt, je höher die Alkalimetallkonzentration ist [95].

Umfassende Katalysatorcharakterisierungen mittels  $NH_3$ -TPD-Experimenten (Temperaturprogrammierte Desorption von  $NH_3$ ) frischer sowie K- und Ca-vergifteter  $V_2O_5$ - $WO_3$ -Katalysatoren, mit einem  $WO_3$ -Gehalt von 10 Ma.% und einem  $V_2O_5$ -Gehalt von  $> 2$  Ma.%, zeigten über einen breiten Temperaturbereich (150-500 °C) verlaufende  $NH_3$ -TPD-Kurven, die auf  $NH_3$ -Spezies mit unterschiedlichen thermischen Stabilitäten zurückgeführt wurden [98].

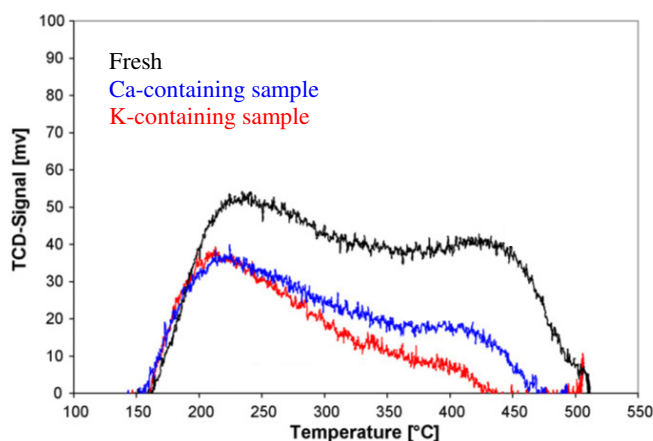


Abb. 19:  $NH_3$ -TPD-Kurven eines frischen und mit K bzw. Ca vergifteter Katalysatoren [98].

Bei dem kaliumvergifteten Katalysator wurde beispielsweise eine vollständige  $NH_3$ -Desorption bei einer Temperatur von 430 °C beobachtet. Die vollständige  $NH_3$ -Desorption erfolgte im Fall der Vergiftung durch Ca im Temperaturbereich zwischen 450-500 °C, wobei 1,4 mg  $NH_3$ /g Katalysator (K-Vergiftung) bzw. 2 mg/g (Ca-Vergiftung) desorbiert wurden. Der frische Katalysator zeigte hingegen eine vollständige Desorption erst bei einer Temperatur oberhalb von 500 °C. In diesem Fall betrug die desorbierte  $NH_3$ -Menge 3,4 mg/g [98]. Die verringerten gespeicherten  $NH_3$ -Mengen der vergifteten Katalysatoren sowie ihre geringere thermische Stabilität

resultierten aus der verringerten Katalysatoracidität infolge der Blockierung der Aktivzentren durch die Katalysatorgifte. DRIFTS-Untersuchungen der zuvor diskutierten Katalysatoren bestätigten diese Aussage.

Ein Vergleich der DRIFTS-Spektren der vergifteten Katalysatoren mit einem frischen Katalysator zeigte eine starke Beeinflussung der V=O-Obertonbanden sowie der Banden, hervorgerufen durch adsorbierte  $\text{NH}_3$ -Spezies an Brønstedsäurezentren, auf. Dies wurde insbesondere bei der Vergiftung mittels K aber auch in abgeschwächter Form bei der Vergiftung durch Ca ersichtlich. Die Intensitäten der an Lewisäurezentren koordinierten  $\text{NH}_3$ -Spezies blieben hingegen in Anwesenheit der Vergiftungskomponenten unverändert [97, 98]. Die Katalysatorgifte sind somit zum einen in der Lage, eine  $\text{NH}_3$ -Adsorption an den Brønstedsäurezentren des Katalysators zu verhindern bzw. herabzusetzen und zum anderen die Aktivierung der adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Spezies [47] bzw. die Weiterreaktionen der gebildeten  $\text{NH}_3\text{NHO}$ -Spezies [51] unter Einbezug der  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ -Gruppen zu unterdrücken. XPS-Untersuchungen zeigten weiterhin eine starke Beeinflussung der Elektronendichte des Sauerstoffatoms, gebunden an Vanadium, der durch K und Ca vergifteten Katalysatoren [98]. Durch die Vergiftung mit den Alkalimetalloxiden wird gemäß Chen et al. [97] die benötigte Energie zur Protonabspaltung der brønstedaciden OH-Gruppe erhöht. Die Alkalimetalloxide stabilisieren die O-H-Bindung, was eine verringerte Brønstedacidität und eine damit verbundene geringere Adsorption von Ammoniak zur Folge hat. Der Einfluss der Alkalimetalle ist im Fall der terminalen V-OH-Gruppen deutlich größer als beim Vorliegen verbrückter V-OH-V-Gruppen; erstere sind somit SCR-aktiv [97]. Die Vergiftungswirkung der Alkalimetalloxide steigt hierbei in der Reihenfolge:  $\text{Cs}_2\text{O} > \text{Rb}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O}$  [97]. Dabei führt eine zu hohe Alkalimetallkonzentration zu einer vollständigen Eliminierung der Aktivzentren [99]. Um die starke Desaktivierung der Katalysatoren, die bereits bei geringen Kaliumgehalten beobachtet wird, zu erklären, wurden DFT-Berechnungen an einem Modellcluster  $\text{V}_6\text{O}_{20}\text{H}_{10}$  [98] durchgeführt. Dieser Cluster soll die Vanadiumregionen auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche darstellen. Bei diesem Modell wird angenommen, dass ein Atom der Vergiftungskomponente im Hohlraum des Clusters bereits ausreicht, um 4 aktive Vanadiumzentren zu deaktivieren.

Eine Kompensation der Vergiftungserscheinungen, hervorgerufen durch Kalium, durch Erhöhung des Vanadiumgehaltes sowie der Reaktionstemperatur wurde von Zheng et. al. [100] untersucht. Eine höhere Temperatur führte lediglich bei der

Vergiftung von Katalysatoren mit einer sehr geringen Kaliumkonzentration zu einer höheren Katalysatoraktivität. Dieser Temperatureinfluss nahm allerdings mit ansteigender Kaliumkonzentration ab. Ein hoher Vanadiumgehalt führte hingegen zum geringeren NO-Umsatz infolge der  $\text{NH}_3$ -Oxidation [100]. Die Vergiftung mit Kalium kann zusätzlich zur Abnahme der Katalysatoroberfläche durch Sinterungsphänomene und Blockierung kleinerer Poren im Zuge der Reaktion von Kalium mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu  $\text{KVO}_3$  führen [101, 102].

Weiterhin zeigte sich eine stärkere Vergiftungswirkung des Kaliums im Vergleich zum Kalzium, das seinerseits ein stärkeres Katalysatorgift als Magnesium ist [95, 98]. Die kaliumhaltigen Katalysatoren wiesen die geringsten Reaktionsgeschwindigkeits- und  $\text{NH}_3$ -Adsorptionskonstanten auf. Dies führt zu hohen  $\text{NH}_3$ -Emissionen bei geringer DeNOx-Aktivität. Um hohe Katalysatoraktivität bei geringem  $\text{NH}_3$ -Slip ( $\text{NH}_3$ -Durchbruch, Emission von nicht reagiertem  $\text{NH}_3$ ) zu erreichen, sind allerdings zum einen hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und zum anderen hohe  $\text{NH}_3$ -Adsorptionskonstanten erforderlich. Bei den mit Kalzium vergifteten Katalysatoren wurden 5 - 6 mal höhere Adsorptionskonstanten im Vergleich zu kaliumvergifteten Katalysatoren bestimmt [95]. Magnesiumhaltige Katalysatoren hingegen zeigten höhere Reaktionsgeschwindigkeits- und  $\text{NH}_3$ -Adsorptionskonstanten im Vergleich zu den entsprechenden kalziumvergifteten Katalysatoren [95]. Dabei ist der größte Teil des auf der Oberfläche gebundenen Ammoniaks nicht an der Reaktion mit NO beteiligt. Dieser wirkt als Puffer [95] und sorgt somit für eine dauerhafte Besetzung der SCR-Aktivzentren.

Neben der Vergiftungskomponente weist die Aufbringung des Giftes einen relevanten Einfluss auf die Katalysatorperformance auf. Die mittels Imprägnierung vergifteten Katalysatoren zeigen ein gleichmäßiges K-Profil im Katalysator, unabhängig von der für die Tränkung eingesetzten Metallvorläuferverbindung [60]. In diesem Fall werden die Katalysatorporen durch Kapillarkräfte gefüllt, woraus eine einheitliche Verteilung der Lösung in der Porenstruktur resultiert. Die Vergiftung über ein Aerosol zeigt hingegen ein Maximum an Kaliumkonzentration im mittleren oder im hinteren Katalysatorbereich, abhängig von der Metallsalzlösung ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  bzw. KCl), aus dem das Aerosol generiert wurde [60]. Beide Aerosole führten zur Vergiftung der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -basierenden Katalysatoren, wobei eine stärkere Vergiftung durch KCl beobachtet wurde. Dies wurde auf kleinere KCl-Partikel zurückgeführt, die

mobiler sind und somit leichter in den Katalysator eindringen können [60]. Hierbei ist der entscheidende Faktor die aus dem Aerosol gebildete Partikelgröße. Eine Korrelation zwischen dem Desaktivierungsgrad und Kaliumgehalt auf dem Katalysator ist nur bei Partikeln zu beobachten, die klein genug sind ( $>100$  nm), um im Katalysator eingelagert zu werden [62]. Für Partikel größer als 100 nm wurde eine entsprechende Beziehung nicht gefunden. Gleichzeitig wiesen aerosolvergiftete Katalysatoren geringere BET-Oberflächen sowie geringere mittlere Porendurchmesser- und volumina auf. Dies resultierte aus der Ablagerung von Kaliumverbindungen auf und in der äußeren Oberfläche, wie SEM/EDX-Untersuchungen bestätigten [61].

### 2.7.2 Vergiftungswirkung von Anionen anorganischer Säuren

In einer Vielzahl an Arbeiten wurde der Einfluss von Schwefelkomponenten und insbesondere von Phosphorverbindungen diskutiert. Bei der Vergiftung eines  $V_2O_5$ - $WO_3$ -Katalysators mit einem Aerosol, das aus einer  $H_3PO_4$ -Lösung generiert wurde, wurde eine starke Desaktivierung des Katalysators ersichtlich. Hierbei kondensiert  $H_3PO_4$  und bildet verschiedene Polyphosphorsäuren, die im Aerosol als kleine Tröpfchen vorliegen [103]. Die Vergiftung mittels Aerosolen ist dabei umso stärker ausgeprägt, je höher die Konzentration an  $H_3PO_4$  in der Lösung ist, aus der das Aerosol generiert wird. Eine vollständige Desaktivierung eines auf Vanadiumpentoxid basierenden Katalysators wurde bei 1000 vppm  $H_3PO_4$  nach 24 h beobachtet [103]. Die Abnahme der Katalysatoraktivität spiegelt die chemische Vergiftung des Katalysators durch Phosphor wieder, zurückzuführen auf Wechselwirkungen zwischen V(IV)-Spezies mit Phosphor. Unter SCR-Bedingungen wurde mittels EPR-Untersuchungen ein Anstieg der Anzahl der V(IV)-Zentren durch Reduktion der V(V)-Zentren bestimmt. Eine Rückoxidation der reduzierten Zentren wurde stattdessen nicht beobachtet [103]. Die V(V)-Zentren spielen allerdings bei der SCR-Reaktion eine wichtige Rolle, indem sie unter Reduktion den adsorbierten Ammoniak aktivieren. Der P-vergiftete Katalysator war jedoch in der Lage, eine höhere Menge an  $NH_3$  im Vergleich zum frischen Katalysator zu speichern. Dies ist auf die höhere Acidität der Katalysatoroberfläche durch Polyphosphorsäuren zurückzuführen. Dieser adsorbierte Ammoniak ist jedoch weniger [105] oder gar

nicht aktiv, woraus eine geringere Aktivität zur NO-Reduktion resultiert [103]. Die V-O-H-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche können, ebenso wie die Ti-OH-Gruppen, hierbei durch P-O-H-Gruppen ersetzt werden.

Die auf dem Katalysator vorhandenen Polysäuren können aufgrund der Feuchtigkeit im Aerosol bzw. im Reaktionsgemisch hydrolysieren und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bilden, das sich von der Katalysatoroberfläche löst [103]. Die Phosphorablagerung auf dem Katalysator ist somit auch von der Hydrolyse zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  abhängig. Dies ist aber ein sehr langsamer Vorgang, wodurch er bei hoher Partikelanzahl im Aerosol vernachlässigt werden kann. Dieser Vorgang gewinnt jedoch bei geringer Phosphorablagerungsgeschwindigkeit und Partikelkonzentration zunehmend an Bedeutung [103].

Neben der chemischen Vergiftung spielt die Abnahme der Katalysatoroberfläche eine entscheidende Rolle, die durch Ablagerung oder Bildung von Phosphatschichten hervorgerufen wird [104]. Die auf der Katalysatoroberfläche vorhandenen Polyphosphorsäuren können aufgrund ihrer erhöhten Viskosität vorhandene abgeschiedene Partikel „zusammenkleben“ [106]. Phosphorvergiftete Katalysatoren wiesen daneben kleinere Porendurchmesser auf, die auf das Blockieren der Poren zurückgeführt wurden, da diese Partikel aufgrund ihrer hohen Mobilität in der Lage sind in das Porensystem einzudringen [103, 105]. Die Bildung von Phosphaten wurde beispielsweise teilweise nach der Vergiftung durch Aerosole beobachtet, die aus einer  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung generiert wurden [107]. Die Katalysatoren wiesen hierbei Phosphorgehalte von 30-70% des theoretischen P-Gehaltes von 6 Ma.% auf. Diese Unterschiede kommen durch unterschiedliche Tendenzen der Materialien zustande, Phosphorverbindungen zu adsorbieren.

Die Vergiftung durch Phosphorkomponenten wurde in der Literatur kontrovers diskutiert. Neben der verringerten Katalysatoraktivität kann die Existenz des Phosphors auch einen positiven Einfluss auf die Katalysatorperformance ausüben [104]. Dies wird allerdings nur dann beobachtet, wenn die Phosphorkomponente durch Tränkung auf den Katalysator aufgebracht wird und eine „kritische“ Phosphorkonzentration nicht überschreitet [104]. Die Phosphorkomponenten sind zudem in der Lage, die Umwandlung der  $\text{TiO}_2$ -Modifikation Anatas zu Rutil zu unterdrücken, indem sie an die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche koordinieren [108]. Allerdings führt eine starke Zunahme der Phosphorkonzentration, wie bereits erwähnt, zu

Wechselwirkungen zwischen den Vanadium(IV)-Spezies und Phosphaten sowie zur Abnahme der Katalysatoroberfläche und somit zum Abfall der Katalysatoraktivität.

Wie im Fall des Phosphors wurden auch beim Schwefel unterschiedliche Wirkweisen beobachtet. Eine Desaktivierung eines auf  $V_2O_5$  basierenden Katalysators kann durch  $NH_4HSO_4$  erfolgen, das sich auf der Katalysatoroberfläche ablagert und somit die Poren blockiert [109]. Als Voraussetzung hierfür ist allerdings die Oxidation von  $SO_2$  zu  $SO_3$  an  $V_2O_5$  [110]. Sulfatgruppen auf der Katalysatoroberfläche hingegen erhöhen die Acidität und somit die Aktivität des Katalysators. Diese stärkere Acidität führt möglicherweise zu stabileren Intermediaten im Zuge der SCR-Reaktion, die erst bei höherer Temperatur desorbieren [111]. Daneben reduzieren die Sulfatgruppen möglicherweise die für  $V_2O_5$  bei der Imprägnierung zur Verfügung stehende Oberfläche, wodurch die Bildung von polymeren Vanadiumspezies mit V-O-V-Bindungen begünstigt wird [112]. Des Weiteren erhöhen die Sulfatgruppen die Resistenz des Katalysators gegenüber der vergiftenden Wirkung des Kaliums. Dies erfolgt lediglich bis zu einer Temperatur von 400 °C. Die Wechselwirkungen zwischen den Sulfatgruppen und Kalium sind in diesem Temperaturbereich stark genug, um das Wandern von Kalium zu den Aktivzentren verhindern, so dass diese Katalysatoren höhere Aktivitäten als die Katalysatoren ohne Sulfatgruppen aufweisen [111]. Oberhalb 400 °C werden keine Sulfatgruppen aufgrund ihrer mangelnden chemischen Stabilität im SCR-Reaktionsgemisch beobachtet [113]. Im Falle der Erdalkalimetalle konnte ebenfalls durch Zugabe von anorganischen Gegenionen ihre Vergiftungswirkung abgeschwächt oder vollkommen aufgehoben werden. Es zeigte sich eine abnehmende vergiftende Wirkung des Kalziums und des Magnesiums in Kombination mit Phosphor oder Schwefel, die auf die Bildung von Phosphat- bzw. Sulfatverbindungen mit den Erdalkalimetallen zurückgeführt wurde [95]. Metallsulfate stellen ihrerseits feste Säuren dar, die über brønstedacide Zentren verfügen und Ammoniak adsorbieren können [97]. Phosphate der Erdalkalimetalle sind allerdings chemisch sehr stabil und können wie Alkalimetallphosphate die Poren des Katalysators blockieren, woraus eine Aktivitätsabnahme resultieren kann [57].



Die Vergiftung durch HCl führt zu unterschiedlichen Wirkweisen, die vom Vanadiumgehalt des SCR-Katalysators abhängig sind [99]. Während diesen Experimenten erfolgte die Vergiftung der Katalysatoren durch ein HCl/He-Gasgemisch. Der Katalysator mit einem geringerem Vanadiumgehalt (0,55 Ma.%) wies eine höhere Aktivität bei hohen Temperaturen im Zuge neu gebildeter Säurezentren auf. Im Gegensatz dazu zeigte der Katalysator mit einem Vanadiumanteil von 1,8 Ma.% deutliche Aktivitätseinbußen. In diesem Fall lagen vorwiegend Polyvanadate auf der Katalysatoroberfläche vor, die mit HCl lösliche Vanadiumchloride ( $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VCl}_2$ ) bildeten, die aus dem Katalysator ausgetragen wurden [99]. Unterhalb  $340^\circ\text{C}$ , der Sublimationstemperatur von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , resultierte eine Vergiftung zusätzlich durch Bedeckung der Katalysatoroberfläche durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [109].

### 2.7.3 Vergiftungswirkung von anderen Metallen

Die Komponenten Eisen, Aluminium und Zink führten bei der Vergiftung des Katalysators durch nasschemische Tränkung zur moderaten Katalysator-desaktivierung. Dies wurde neben der geringeren Katalysatoraktivität auch im erhöhten Ammoniakslip der vergifteten Katalysatoren deutlich [101]. Eine Desaktivierung eines Katalysators wurde ebenfalls im Fall der Vergiftung mittels eines aus einer  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung generierten Aerosols ersichtlich, wobei die Vergiftung mittels Aerosolen zu einer stärkeren Vergiftungswirkung bei identischer eingebrachter Giftmenge im Vergleich zur Imprägnierung führte [60]. Hierbei zeigten sich unterschiedliche Zinkprofile in der radialen Richtung des Washcoates, abhängig von der Vergiftungsart. Der imprägnierte Katalysator wies eine gleichmäßige Zinkverteilung mit zunehmender Eindringtiefe auf. Dies wird auf eine ausreichende Verteilung der Metallsalzlösung in den Poren durch Kapillarkräfte zurückgeführt [60]. Die Vergiftung mittels eines Aerosols führte hingegen zu einer maximalen Zinkkonzentration an der Washcoatoberfläche, die mit der Eindringtiefe abnahm [60]. Der chromhaltige Katalysator zeigte keine Vergiftungserscheinungen [101].

### 3 Problemstellung

Ein in mobilen Abgasquellen eingesetzter SCR-Katalysator ist im Vergleich zum Betrieb in stationären Quellen wie Kraftwerken deutlich höheren Belastungen ausgesetzt. Diese spiegeln sich vor allem in höheren Temperaturen wieder, die abhängig von den vorherrschenden Motorbedingungen variieren. Neben den hohen thermischen Belastungen, die diese Katalysatoren erfahren, müssen sie zusätzlich gegen mechanische Abnutzung sowie chemische Desaktivierung über eine Laufzeit von bis zu 500000 km im Nutzfahrzeugsbereich resistent sein.

Um die Langzeitstabilität der neu entwickelten Katalysatoren zu untersuchen und abzuschätzen, werden die Katalysatoren in Motorprüfständen meist unter Anwendung von synthetischen Abgasen gealtert. Dieses Verfahren bildet allerdings die Realität sehr unzureichend ab, denn hierbei spielen nur hydrothermale Alterungsvorgänge des Katalysators eine relevante Rolle. Im realen Betrieb, d. h. bei der Alterung eines Katalysators unter Anwendung eines realen Abgases, wird hingegen eine Desaktivierung im drastischeren Ausmaß erhalten. Diese Diskrepanzen sind nachfolgend für einen zeolithischen SCR-Katalysator dargestellt [77]. Hierbei besteht das simulierte Abgas aus  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$ ; das reale Abgas wird hingegen durch ein Dieselmotor erzeugt und durch den Katalysator durchgeleitet.

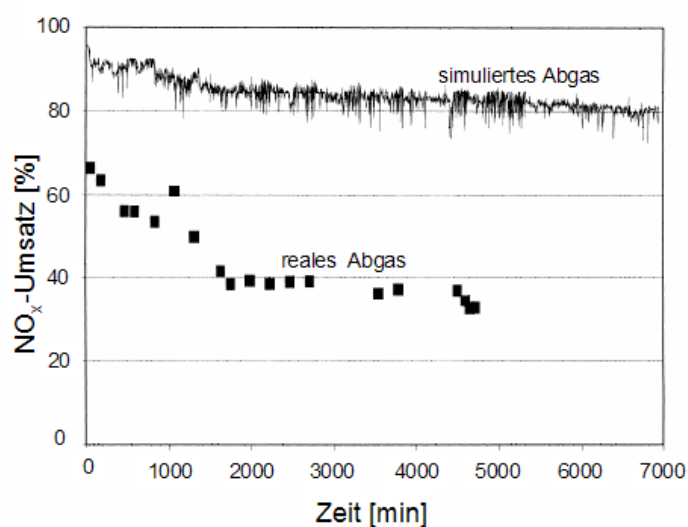


Abb. 20: Aktivitätsabnahme eines SCR-Katalysators im simulierten bzw. realen Abgas [77].

Die starke Desaktivierung des Katalysators bei der Verwendung eines realen Abgases wird auf die im Abgas enthaltenen Komponenten zurückgeführt, die sich auf dem Katalysator ablagern. Diese zunehmende Agglomeration unterschiedlicher Elemente und Verbindungen mit der Laufzeit eines Katalysators führt zu einer abnehmenden Aktivität und somit zu erhöhten NO<sub>x</sub>-Emissionen. Als Eintragsquellen der potentiellen Katalysatorgifte kommen hauptsächlich der Dieselmotor sowie Zusätze im Motoröl in Frage, die die Katalysatorperformance in negativer Weise beeinflussen.

In der verfügbaren Literatur existieren nur wenige Untersuchungen aus Feldstudien oder aus Motorprüfständen zur chemischen Katalysatordesaktivierung durch anorganische Bestandteile. Eine Vielzahl an Veröffentlichungen ist hingegen für SCR-Katalysatoren in stationären Abgasquellen zu finden. Allerdings weisen die Katalysatoren Vergiftungskomponenten wie beispielsweise Arsen auf, die für den mobilen Bereich irrelevant sind. Die wenigen vorhandenen Studien zur Untersuchung von deaktivierten Katalysatoren in mobilen Abgasquellen betrachten jedoch die Katalysatordesaktivierung als das Ergebnis zahlreicher Gifteinflüsse sowie thermischer Alterung. Die Identifizierung der Giftwirkung einzelner Katalysatorgifte in diesen Studien ist hingegen nicht gegeben. Aufgrund dieser Wissenslücke ist es in der Katalysatorforschung nicht möglich bzw. deutlich erschwert, gegen Gifte resistente neue Katalysatoren zu entwickeln, um eine ausreichende Langzeitstabilität zu erhalten. Insbesondere der Untersuchung bzw. Identifizierung von kumulativen Wechselwirkungen der Gifte untereinander bzw. der Gifte mit den Katalysatorkomponenten wird eine relevante Rolle zugeschrieben.

Um die Einflüsse einzelner Komponenten zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit das Vergiftungspotential der (Erd-)Alkalimetalle, des Chroms und Kupfers sowie der Phosphate und Sulfate auf einen kommerziellen SCR-Katalysator in Hinblick auf die Reduktion von NO mittels NH<sub>3</sub> und die N<sub>2</sub>- bzw. N<sub>2</sub>O-Selektivität untersucht. Der eingesetzte Katalysator wies einen für Dieselanwendungen typischen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- bzw. WO<sub>3</sub>-Anteil von bis zu 2 Ma.% bzw. bis zu 8 Ma.% auf TiO<sub>2</sub> auf. Hierbei wurden die potentiellen Gifte mittels einer Tränkungsprozedur sowie über generierte Aerosole auf den Katalysator aufgebracht und ihr Einfluss auf die Aktivität und Selektivität

untersucht. Diese Methoden der Wahl zur Katalysatorvergiftung spiegeln Grenzfälle der Giftablagerung im realen katalytischen Abgassystem dar, insofern der Katalysator beim Kaltstart oder bei Abkühlungsvorgängen benetzt wird; die unter Motorlast und somit sehr realitätsnahe vorherrschende Giftaufbringung wird mittels Aerosolen abgebildet.

Neben der chemischen Katalysatordesaktivierung durch einzelne potentielle Katalysatorgifte wurden kumulative Wechselwirkungen im Fall der Katalysatorvergiftung durch Imprägnierungsprozeduren unter Anwendung von statistischer Versuchsplanung (Design of Experiments, DoE) untersucht. Im Anschluss an die Katalysatortestung wurden ausgewählte Katalysatoren charakterisiert, um Beiträge zum Vergiftungsmechanismus der Einzelkomponenten sowie der Giftkombinationen aufzudecken. Diese Aufklärung gestattet im Zuge der Katalysatorentwicklung zum einen die Herstellung verbesserter Katalysatoren in Hinblick auf die Resistenz gegenüber Katalysatorgiften sowie zum anderen die Simulation der Katalysatorvergiftung in einem Schnellalterungsverfahren unter Abbildung der Giftkonzentrationen und ihrer Profile durch Variation der Methode zur Giftaufbringung.

## **4 Experimenteller Teil**

### **4.1 Hochdurchsatzuntersuchungen**

Die Anwendung von Hochdurchsatztechnologien zur Katalysatorpräparation sowie zur Untersuchung der Aktivität und Selektivität des Katalysators erlaubt eine Vielzahl an Versuchen in einer relativ kurzen Zeit. Die in der Arbeit angewendeten Technologien zur Erstellung von Katalysatorbibliotheken und ihrer Testung [114, 115] sind nachfolgend kurz beschrieben.

#### 4.1.1 Präparation von Katalysatorbibliotheken

Zur Generierung von Katalysatorbibliotheken wurden Monolithe mit einer Zelldichte von 72 cpsi und dem entsprechend 200 Einzelkanälen eingesetzt. Von diesen 200 Kanälen wurden lediglich 128 für die Hochdurchsatzmessungen in Betracht gezogen. Die Randkanäle waren zur Fixierung des Monolithen bei der Präparation sowie bei den Aktivitätstests erforderlich.



Dimensionen: 60 × 30 × 75 mm (B × T × H)

Kanäle: 10 × 20 (für HT-Bibliothek 16 × 8: 128)

Kanal Dimensionen: 2,6 × 2,6 mm

Zelldichte: 72 cpsi

Beschichtung: 200 g/L

Abb. 21: Eingesetzter Monolith für Präparation von Katalysatorbibliotheken [115].

Die aus Cordierit 410 eingesetzten Monolithe sind bei hohen Temperaturen gebrannt und erfüllen somit die Voraussetzungen von Gas- und Flüssigkeitsdichtigkeit. Die Kanalwände des Wabenkörpers sind mit einem Washcoat aus  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$ , der in der Abgasnachbehandlung Anwendung findet, einheitlich beschichtet (200 g/L). Somit können die beschichteten Kanäle als 128 individuelle Strömungsreaktoren angesehen werden. Der aufgebrauchte Washcoat wies einen für Dieselanwendungen typischen  $V_2O_5$ - bzw.  $WO_3$ -Anteil von bis zu 2 Ma.% bzw. bis zu 8 Ma.% auf  $TiO_2$  (in der Anatasmodifikation) auf und wurde von der Umicore AG zur Verfügung gestellt.

Die einzelnen Strömungsreaktoren wurden nach einer thermischen Behandlung bei 550 °C für 24 h (Luft) unter Anwendung eines Pipetierroboters (TECAN MiniPrep60) modifiziert. Hierbei wurden sie kanalweise mit den Precursorlösungen der potentiellen Katalysatorgifte mittels einer erprobten automatisierten Pseudo-Incipient-Wetness-Prozedur imprägniert. Hierzu wurde die Additivlösung aus einer Vorlage mit einer Kapillare aufgenommen und in einen Kanal dosiert. Nach einer Wartezeit von 5 Sekunden wurde die Lösung wieder abgezogen und in einen Auffangbehälter abgegeben. Die kurze Imprägnierungsdauer sollte zum einen eine Anreicherung des potentiellen Giftes auf dem Katalysator und zum anderen das Herauslösen der Aktivkomponenten unterbinden.

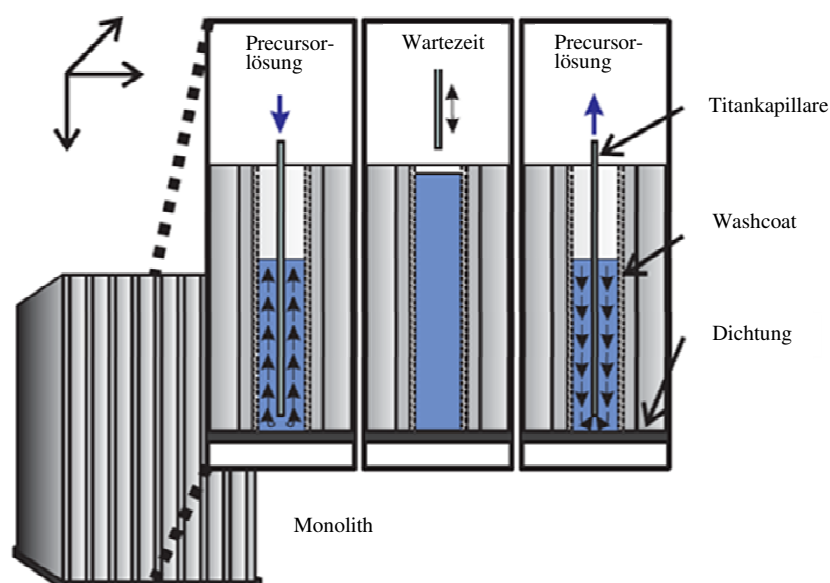


Abb. 22: Pseudo-Incipient-Wetness-Prozedur [115].

Bei der automatisierten Imprägnierungsprozedur wurde der Monolith nach einem doppelten Schneckenmuster [116] mit Additiven belegt, wodurch jeweils zwei identisch präparierte Kanäle im Monolithen vorlagen (Abb. 23). Auf diese Weise konnte die Qualität der Präparation überprüft werden. Dies führte somit zu 60 unterschiedlichen Katalysatormodifikationen pro Monolith. Die restlichen 8 Strömungsreaktoren, die zum einen in den Ecken und zum anderen im Monolithen verteilt waren (in Abb. 23 (links) mit \*(a-d) und #(a-d) gekennzeichnet), wurden lediglich mit Wasser behandelt und dienten als Referenzkanäle. Nach der Präparation erfolgte eine thermische Behandlung des Monolithen (550 °C, 24 h, Luft).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1	*a	41	42	43	44	45	46	47	19	18	17	16	15	14	13	*b	
2	40	20	21	22	23	24	25	48	20	40	39	38	37	36	35	#d	
3	39	19	6	7	8	9	26	49	21	41	54	53	52	51	34	12	
4	38	18	5	#a	1	10	27	50	22	42	55	60	59	50	33	11	
5	37	17	4	3	2	11	28	51	23	43	56	57	58	49	32	10	
6	36	16	15	14	13	12	29	52	24	44	45	46	47	48	31	9	
7	35	34	33	32	31	#b	30	53	25	26	27	28	29	30	#c	8	
8	*c	60	59	58	57	56	55	54	1	2	3	4	5	6	7	*d	

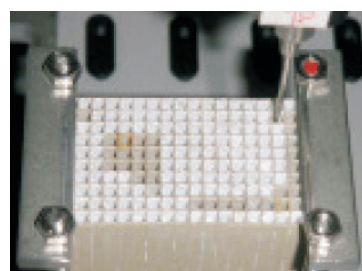


Abb. 23: Doppeltes Schneckenmuster (links), Präparation eines Monolithen (rechts) [115, 116].

Die aufgebrachte Giftbeladung ergab sich aus der Wasseraufnahmekapazität des Washcoats (Porenvolumen) und den eingesetzten Lösungskonzentrationen. Die Precursor sowie die gewählten Beladungen, die sich auf die Washcoatmasse des

Katalysators beziehen, sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Die maximalen Beladungen wurden hierbei so gewählt, dass sie die teilweise sehr hohen in der Literatur zur in mobilen Abgasquellen eingesetzten Katalysatoren gegebenen Konzentrationen reflektierten.

Tab. 1: Precursor und gewählte Beladungen bei der Untersuchung der Giftwirkung einzelner potentieller Katalysatorgifte.

Element	Precursor	gewählte Beladung [Ma.%]
Ca	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,34; 0,68; 1,36; 3,4
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	0,2; 0,5; 1; 2
Cr	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	0,2; 0,5; 1; 2
K	$\text{KNO}_3$	0,2; 0,5; 1; 2
Mg	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,2; 0,5; 1; 2
Na	$\text{NaNO}_3$	0,5; 1; 2; 5
P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,5; 1; 2; 5
S	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,5; 1; 2; 5
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,5; 1; 2; 5

Bei der Untersuchung der Giftwirkung einzelner Additive reichte ein Präparationsdurchgang aus, um alle Kanäle mit den potentiellen Giften zu belegen. Mehrere Durchgänge wurden hingegen bei der Untersuchung von Giftkombinationen erforderlich, um ein Ausfallen von Feststoffen in den Kanälen zu vermeiden. In diesem Fall wurde der Monolith zwischen den einzelnen Präparationsdurchgängen thermisch behandelt, um wasserlösliche Verbindungen in unlösliche Verbindungen umzuwandeln. Zwei Durchgänge waren somit erforderlich, wobei in jedem Zyklus diejenigen Additive aufgebracht wurden, bei deren Kombination die Bildung von festen Verbindungen ausgeschlossen werden konnte. Dies führte zu folgender Präparationsprozedur bei Mehrkomponentensystemen:

1. Präparationsgang: Ca, Cr, Cu, K, Mg, Na, Zn  
Thermische Behandlung (550 °C, 24h, Luft)
2. Präparationsgang: Phosphat, Sulfat  
Thermische Behandlung (550 °C, 24h, Luft)

#### 4.1.2 Testung der Katalysatorbibliotheken in einer Hochdurchsatzapparatur

Die große Anzahl an Versuchen, die die Untersuchungen der Giftwirkung einzelner potentieller Katalysatorgifte sowie unterschiedlicher Giftkombinationen beinhaltete, erforderte neben der automatisierten Katalysatorpräparation eine Automatisierung der Messmethode. Hierzu wurde das Konzept einer bereits existierenden Apparatur [117] übernommen und an die deutlich höheren Dieselaabgastemperaturen von bis zu 450 °C angepasst [115].

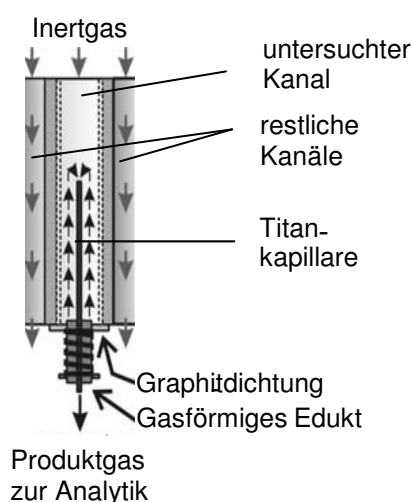


Abb. 24: Dosier- und Probenahmesystem [115].

Mittels eines XYZ-Positioniersystems der Firma PI Instruments, das ein Dosier- und Probenahmesystem in der beheizten Zone bewegt, war es möglich, nacheinander 128 Kanäle eines Monolithen und somit eine Vielzahl an möglichen Katalysatorgiftkombinationen zu untersuchen. Dabei erfolgte die Bewegung des Dosier- und Probenahmesystems mit einer Genauigkeit von 0,05 mm in alle drei Richtungen. Das Dosier- und Probenahmesystem wurde bei den Aktivitätstests 50 mm in Z-Richtung in die einzelnen Kanäle bewegt. Das Feedgas wurde über einen konzentrischen Ringspalt in den Kanal dosiert und ein geringer Teil über die Titankapillare zur Analytik geleitet.

Eine Feder drückte dabei eine Graphitdichtung an das Kanalende und dichtete diesen während der Messung ab [115]. Der restliche gesamte beheizte Teil der Apparatur wurde währenddessen mit einem geringen Stickstoffstrom gespült [115]. Die Raumgeschwindigkeit betrug bei den Hochdurchsatzexperimenten  $50000 \text{ h}^{-1}$ ; die Messungen erfolgten bei Temperaturen von 250 °C, 350 °C und 450 °C. Das Feedgas setzte sich aus 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 8 Vol% O<sub>2</sub> und Stickstoff zusammen. Alle Komponenten mit Ausnahme von H<sub>2</sub>O wurden mittels Massendurchflussregler (Fa. Wagner) dosiert. Letzteres wurde über eine Spritzenpumpe in einen Verdampfer gefördert und dort vom Feedstrom aufgenommen, der eine ca. 2 m lange Strecke bereits zurückgelegt hatte, in der die Komponenten sich vermischen konnten. Ein Prinzipschema der HT-Apparatur ist in der Abbildung 25 dargestellt.



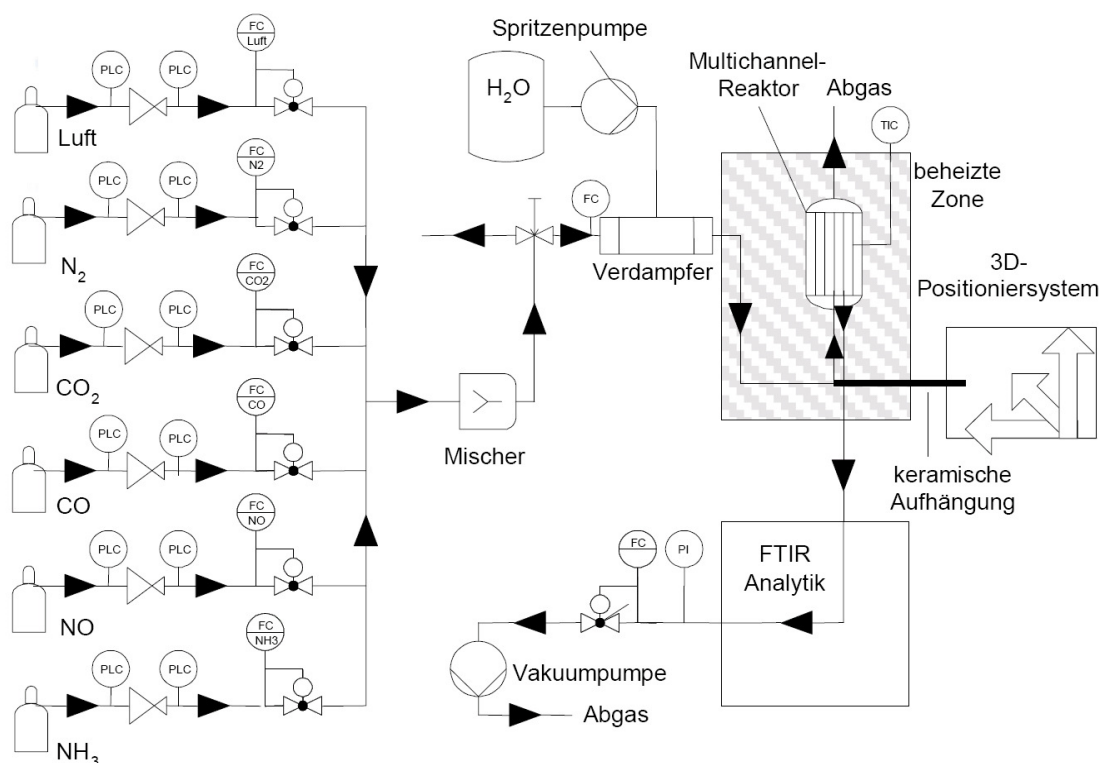


Abb. 25: Prinzipschema der Hochdurchsatzapparatur [115].

Die Messungen erfolgten über einen Zeitraum von 8 Minuten, woraus eine Gesamtmessdauer von etwa 19 Stunden für den gesamten Monolithen (128 Kanäle) resultierte. Die Messdauer von 8 Minuten pro Kanal ergab sich aus der relativ langen Einstellung eines stationären Zustandes infolge Speicherungsphänomenen am Katalysator.

## 4.2 Vergiftung von Katalysatorsegmenten aus einem Serienkatalysator mittels Aerosolen

Im Anschluss an die Katalysatorvergiftung durch Tränkung erfolgte die Vergiftung realitätsnaher Katalysatoren mittels Aerosolen. Diese unterschiedlichen Vergiftungsarten erlauben somit die Untersuchung des Einflusses der Gifteinbringung in den katalytischen Washcoat, die gleichzeitig den Gifteintrag im realen Katalysator abbilden. Kaltstart und Abkühlungsvorgänge führen zur Benetzung des Katalysators, wie im Fall der Vergiftung durch Imprägnierung, die Vergiftung durch Aerosole erfolgt hingegen unter Motorlast. Beide Arten der

Vergiftung sollen durch Vergleich der modifizierten Katalysatoren Hinweise auf mögliche Unterschiede in der Giftverteilung und ihrer Vergiftungswirkung liefern.

#### 4.2.1 Aerosolvergiftung

Bei der Vergiftung der Katalysatoren durch Aerosole kamen Katalysatorsegmente zum Einsatz, die durch das Aussägen aus mit  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  beschichteten Wabenkörpern (1L) erhalten wurden, die ihrerseits in mobilen Abgasquellen Anwendung finden. Diese beschichteten Wabenkörper wurden von der Umicore AG bereitgestellt und enthielten einen identischen Washcoat zu den Katalysatoren, die für die Imprägnierungsprozedur eingesetzt wurden. Die ausgesägten Segmente wiesen  $7 \times 7$  Kanäle und eine Zelldichte von 400 cpsi auf. Vor ihrem Einsatz wurden die Katalysatoren thermisch vorbehandelt (550 °C, 24h, Luft).



Dimensionen: 10 × 10 × 150 mm (B × T × H)

Kanäle: 7 × 7

Zelldichte: 400 cpsi

Beschichtung: 200 g/L

Abb. 26: Eingesetzter Katalysator bei der Aerosolvergiftung.

Bei der Vergiftung der Katalysatorsegmente durch Aerosole wurden diese durch das Eindüsen einer verdünnten Precursorlösung in die Verdampfungskammer der Apparatur generiert. Der Aerosolstrom wurde nach dieser Kammer geteilt und über drei Katalysatorsegmente geleitet, die parallel in Reaktoren oberhalb der Verdampfungskammer angeordnet waren. Dabei erfolgte die Einstellung der Durchflüsse durch die Katalysatoren mittels Blenden. Dieser Aufbau erlaubte somit die gleichzeitige Vergiftung dreier (unterschiedlicher) Katalysatortypen und erhöhte simultan den Katalysatordurchsatz.

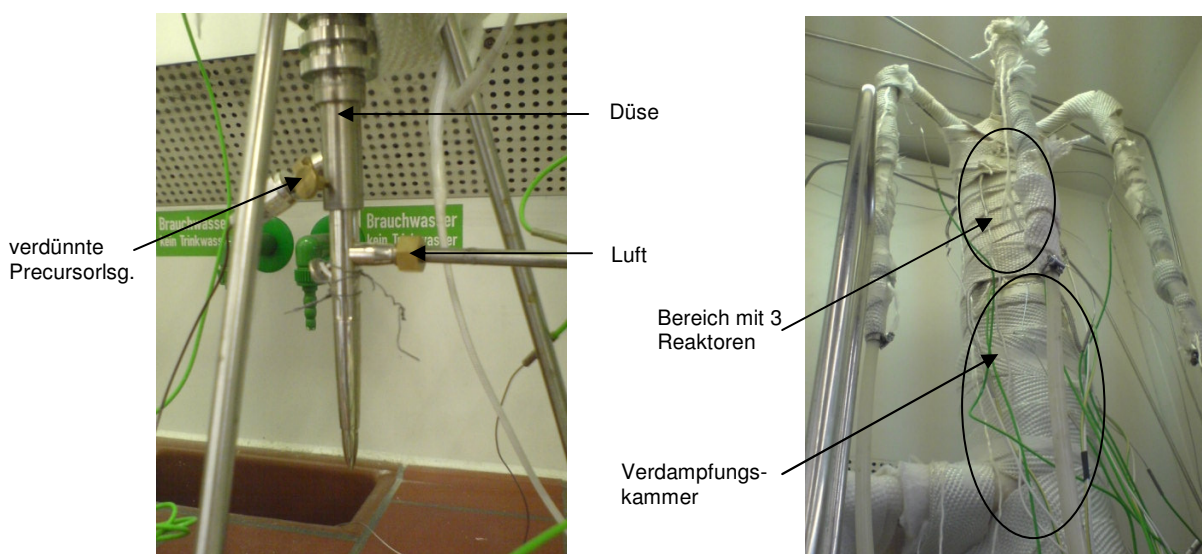


Abb. 27: Düsensystem (links), parallele Vergiftung (rechts).

Die Vergiftung durch Aerosole erfolgte bei einer Raumgeschwindigkeit von  $50000 \text{ h}^{-1}$  in einem Gasstrom, bestehend aus 95 Vol% Luft und 5 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ , bei einer Dauer von 50h. Dies entspricht einem Gesamtträgergasdurchsatz von 36 L/min. Dieser Luftstrom wurde vor der Apparatur in einem Verhältnis von 1:2 geteilt. Das Aerosol wurde mittels einer Zweistromdüse ( $d = 0,15 \text{ mm}$ ) mit einem Luftdurchsatz von 12 L/min erzeugt, die unbeheizte Luft diente hier als Trägergas für die dosierte wässrige Precursorlösung (90 mL/h). Die restlichen 24 L/min Luft wurden auf  $500^\circ\text{C}$  auf einer Strecke von 2 m aufgeheizt und direkt in die Verdampfungskammer geleitet. Dabei lag die Temperatur am jeden Katalysatorsegment bei  $500^\circ\text{C}$ ; dies wurde durch drei Heizungssysteme ermöglicht, indem um jeden Reaktor eine Heizleitung gewickelt wurde. Zwei weitere Heizungssysteme beheizten zum einen die Verdampfungskammer und zum anderen die Vorheizung des Trägergases. Ein Schema des Versuchsaufbaus der Apparatur zur Aerosolvergiftung zeigt die folgende Apparatur.

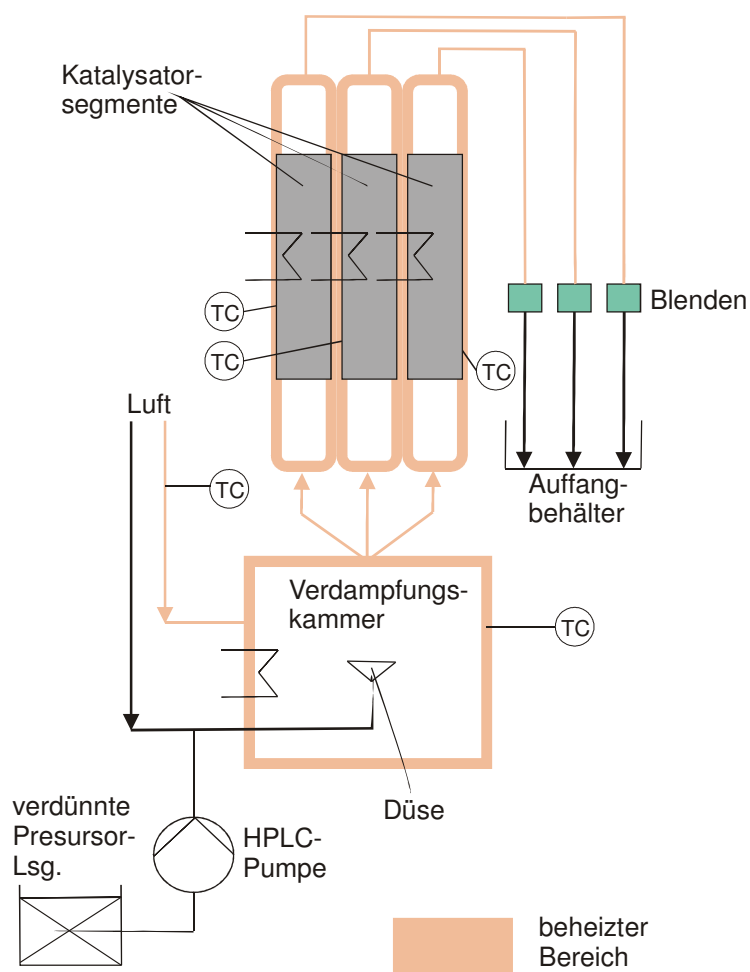


Abb. 28: Prinzipschema der Apparatur zur Aerosolvergiftung.

Die folgende Tabelle zeigt die für die Aerosolbildung eingesetzten Precursor sowie die durchgesetzten molaren Mengen an potentiellen Katalysatorgiften pro Katalysatorsegment.

Tab. 2: Precursor und durchgesetzte Giftmengen.

Element	Precursor	Molarer Durchsatz an Gift pro Katalysatorsegment [mmol]
Ca	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	3
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3
Cr	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	3
K	$\text{KNO}_3$	3
Na	$\text{NaNO}_3$	3
P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	3, 11
S	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	15
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	5

#### 4.2.2 Testung aerosolvergifteter Katalysatoren

Die katalytische Testung der durch Aerosole vergifteten Substrate erfolgte in einem dreiteiligen Reaktorsystem. Im ersten Teil des Systems wurden die Reaktionsgase in eine Vorheiz-/Mischungszone geleitet, die separat beheizt werden konnte und eine Länge von 45 cm aufwies. Die Dosierung der auf einer Strecke von ca. 1 m vorgeheizten Eintrittsströme von  $N_2$  und Luft (jeweils in 6 mm Leitung) in die Vorheiz-/Mischungszone erfolgte ca. 35 cm bzw. 20 cm vor dem Katalysator, wobei die Zuleitungen von NO und CO kurz vor der Vorheizzone in die  $N_2$ -Leitung angebracht wurden. Die  $H_2O$ -Zugabe erfolgte durch eine HPLC-Pumpe in einen Verdampfer. Dort wurde der Wasserdampf anschließend vom durchgeleiteten  $CO_2$  aufgenommen und in die Vorheiz-/Mischungszone, auf einer Höhe von ca. 18 cm vor dem Katalysator, transportiert. Die Zuleitung von Ammoniak erfolgte hingegen 10 cm vor dem eigentlichen Katalysator, um den Blindumsatz im Zuge seiner Oxidation zu unterbinden. Vor der  $NH_3$ -Zuleitung war ein Strömungsbrecher angebracht, der durch die Erzeugung von Turbulenzen die Vermischung der Reaktanden unterstützte. Oberhalb des Strömungsbrechers war zusätzlich eine Quarzglasseele eingesetzt, die die Reaktion der Reaktanden mit der Wand verhinderte.

In einem zweiten Teil der Apparatur wurde das quaderförmige Monolithsegment (siehe Abb. 26) eingebracht. Dieses Bauteil war kompatibel zu der bereits erläuterten Aerosolvergiftungsapparatur und wurde separat beheizt, so dass ein schneller und beschädigungsfreier Tausch der Substrate gewährleistet war. Das Monolithsegment wurde hierbei mit einem Glasfaserband fixiert, indem es um den Katalysator gewickelt wurde. Im dritten Teil der Apparatur wurden die Reaktionsgase hinter dem Reaktor durch eine Verengung der Leitung von 20 mm auf 8 mm auf einer Länge von ca. 15 cm erneut durchmischt und ein Teil anschließend der FTIR-Analytik mit 500 mL/min zugeführt. Vor dem FTIR-Spektrometer war zusätzlich ein Metallfilter angebracht, der den Austrag eventueller Katalysatorstäube in die Analytik verhinderte.

Die folgende Abbildung zeigt das Schema der Apparatur zur Testung aerosolvergifteter Katalysatoren.

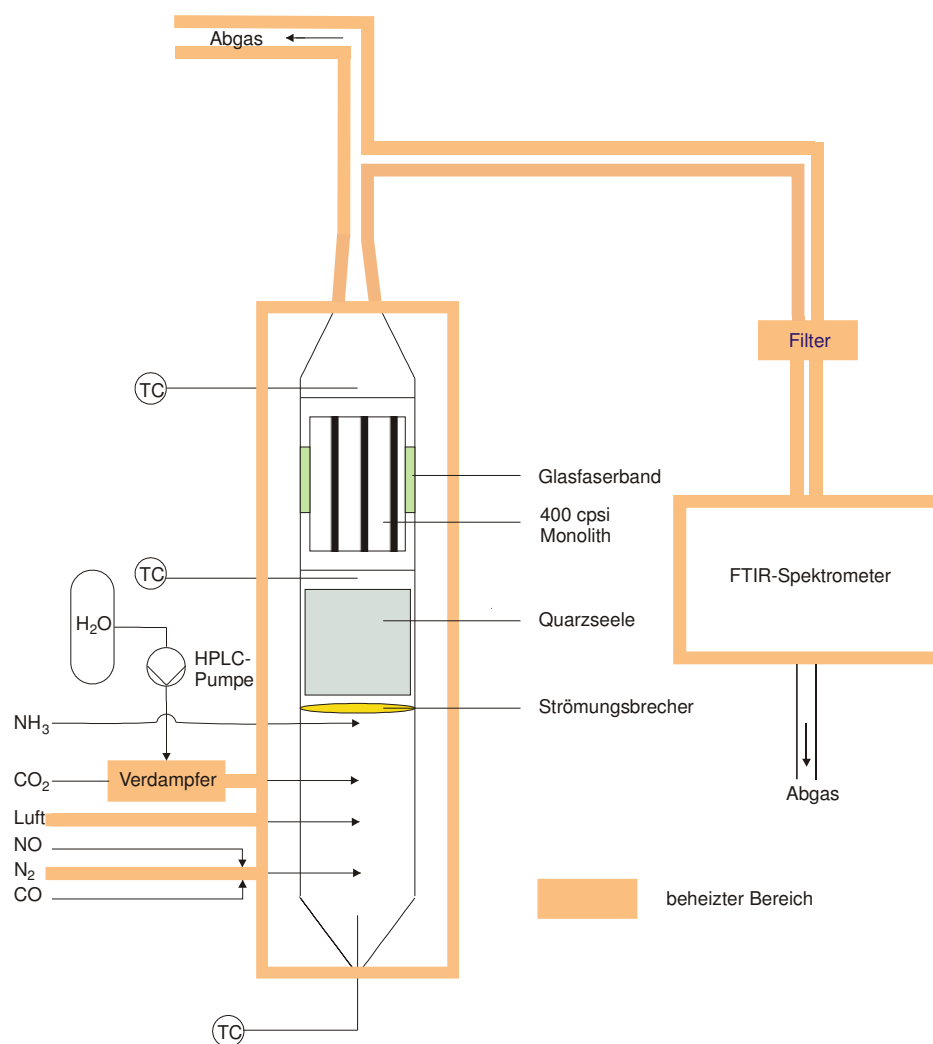


Abb. 29: Prinzipschema der Apparatur zur Testung aerosolvergifteter Katalysatoren.

Die Bestimmung der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität und Selektivität (siehe Kapitel 4.6) erfolgte zunächst im Stationärbetrieb in einem Gasgemisch aus 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> sowie NH<sub>3</sub>, wobei die dosierte Ammoniakmenge manuell variiert werden musste bis ein Ammoniakdurchbruch von 25 vppm erhalten wurde. Daneben erforderte diese Messprozedur eine manuelle Umstellung der Reaktionstemperatur und ihre ständige Überwachung. Diese aufwendige Prozedur wurde im Laufe der Arbeit automatisiert. Die vollautomatisierte Testung von Aktivität und Selektivität der vergifteten Segmente erfolgte ebenfalls im Stationärbetrieb, wobei 6 Feedverhältnisse ( $\alpha$ ) eingestellt wurden. Dabei handelt es sich um das Verhältnis der im Eduktgas vorhandenen NH<sub>3</sub>- und NO-Konzentrationen ( $\alpha = \text{NH}_{3,\text{in}}/\text{NO}_{\text{in}} = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1; 1.2$ ). Diese Messmethode erlaubte die Bestimmung des DeNO<sub>x</sub>-Umsatzes bei einem NH<sub>3</sub>-Slip von 25 vppm durch Inter- oder Extrapolieren. Hierzu erfolgte die Auftragung der Aktivität gegen den

gemessenen Ammoniakdurchbruch bei unterschiedlichen Feedverhältnissen. Zusätzlich gestattete die automatisierte Messmethode eine  $\text{NH}_3$ -Titration, indem die  $\text{NH}_3$ -Dosierung im Gasgemisch nach der Sättigung des Katalysators bei  $\alpha = 1,2$  unterbrochen wurde. Das Bilanzieren über die Systemantwort ermöglichte die Bestimmung der vom Katalysator gespeicherten Ammoniakmenge. Die Raumgeschwindigkeit bei der Testung der Katalysatoren betrug  $50000 \text{ h}^{-1}$ . Dies entspricht den in mobilen SCR-Systemen vorherrschenden Betriebsbedingungen [118]. Die Messungen erfolgten bei Temperaturen von 200, 250, 350 und  $450^\circ\text{C}$ , wobei diese unter isothermen Bedingungen durchgeführt wurden. Dies wurde durch Thermoelemente sichergestellt, die sich ca. 1 cm vor bzw. hinter dem Katalysatorsegment befanden. Mit Hilfe der Thermo- und Steuerelemente konnten die separaten Heizungen, die zum einen um die Reaktoren mit den Katalysatorsegmenten und zum anderen um die Vorheizzone angebracht waren, aufgeheizt und die Temperatur konstant gehalten werden, so dass kein Temperaturgradient über die Segmente vorlag. Eine Aufnahme von Messpunkten wurde somit erst gestartet, nachdem folgende Kriterien, die den stationären Zustand des Systems bewerten, über einen Zeitraum von 5 Minuten eingehalten wurden:

- $T(\text{vor Katalysator}) - T(\text{nach Katalysator}) < 1^\circ\text{C}$
- $\Delta(\text{NO}, \text{NH}_3) / \Delta t < 15 \text{ ppm/h}$
- $\Delta(\text{NO}_2) / \Delta t < 10 \text{ ppm/h}$ .

### 4.3 FTIR-Analytik

Die Analyse aller Reaktionsgase erfolgte durch quantitative FTIR-Spektroskopie. Das verwendete Gerät war ein FTIR Spektrometer der Firma „Thermo Scientific“ vom Typ „Nicolet Antaris IGS“ mit einem Gaszellenvolumen von 200 mL, einer Auflösung von  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  und einem Strahlengang von 2 m, der durch Spiegel im Inneren realisiert wurde. Bei dem Detektor handelte es sich um einen mit Flüssigstickstoff gekühlten MCT-Detektor (Quecksilber-Cadmium-Tellurid). Damit bestand die Möglichkeit, den Gehalt aller Reaktionsgase ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) im Abgas simultan zu bestimmen. Die Messfrequenz betrug bei den

eingesetzten komplexen Reaktionsgemischen 1/10 Hz; die Temperatur in der Messzelle war 150 °C, um ein Auskondensieren des Wassers zu unterbinden. Die Reaktionsgase wurden mit einer definierten Geschwindigkeit, die mittels einer Vakuumpumpe und einem Massendurchflussregler realisiert wurde, durch die Zelle gesaugt. Im Fall der Hochdurchsatztestung führte dies zur Bildung von Unterdruck in der Messzelle, eine Korrektur der Messwerte war somit notwendig. Der Fluss der Reaktionsgase durch die Zelle erfolgte hierbei mit einer Geschwindigkeit von 100 mL/min. Im Fall der Testung der aerosolvergifteten Katalysatoren betrug dieser 500 mL/min.

Die Kalibrierung des Spektrometers erfolgte im Fall von NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O mit Prüfgasen mit einer Nennkonzentration von 1000 ppm (Ist: 1023 ppm ± 20 ppm) bzw. 500 ppm (Ist: 492 ppm ± 10 ppm). Diese wurden rein bzw. mit N<sub>2</sub> auf die Nennkonzentrationen von (50, 100, 200, 500) vppm bzw. (50, 125, 250) vppm verdünnt. Ähnliche Kalibrierungsreihen wurden ebenfalls bei den Komponenten NO, CO und NH<sub>3</sub> durchgeführt, wobei diese Gase unter Einbeziehung von Reinstgasen mit N<sub>2</sub> verdünnt wurden. Hierbei wurde eine Kalibrierungsreihe von (50, 100, 250, 500, 750 und 1000) vppm gewählt. Die Kalibrierung mit H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> erfolgte hingegen durch eine Einpunktkalibrierung bei jeweils 5 Vol%. Diese Gehalte wurden bei allen Aktivitätsmessungen konstant gehalten, wodurch eine Einpunktkalibrierung in diesen Fällen ausreichend war.

Die Auswahl der Banden für die quantitative Bestimmung der Komponenten im Reaktionsgemisch erfolgte in Regionen, die nachfolgend angegeben sind. Diese ergaben sich aus der Komplexität des Gesamtspektrums, das wenige Bereiche ohne Überlagerung der einzelnen relevanten Spektren aufwies (Abb. 30).

Tab. 3: Regionen einzelner Komponenten.

Komponente	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]
NO	1901-1899
NH <sub>3</sub>	1160-1155
NO <sub>2</sub>	1600-1597
N <sub>2</sub> O	2202-2201
CO	2101-2105
CO <sub>2</sub>	2271-2266
H <sub>2</sub> O	3952-3926



Die folgende Abbildung zeigt oben das Gesamtspektrum aller im Reaktionsgas enthaltenen Komponenten (mit  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ ). Unten sind die vergrößerten Teilspektren von  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  dargestellt, die ausgewählte Banden für die Bestimmung der Konzentrationen von  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  beinhalten.

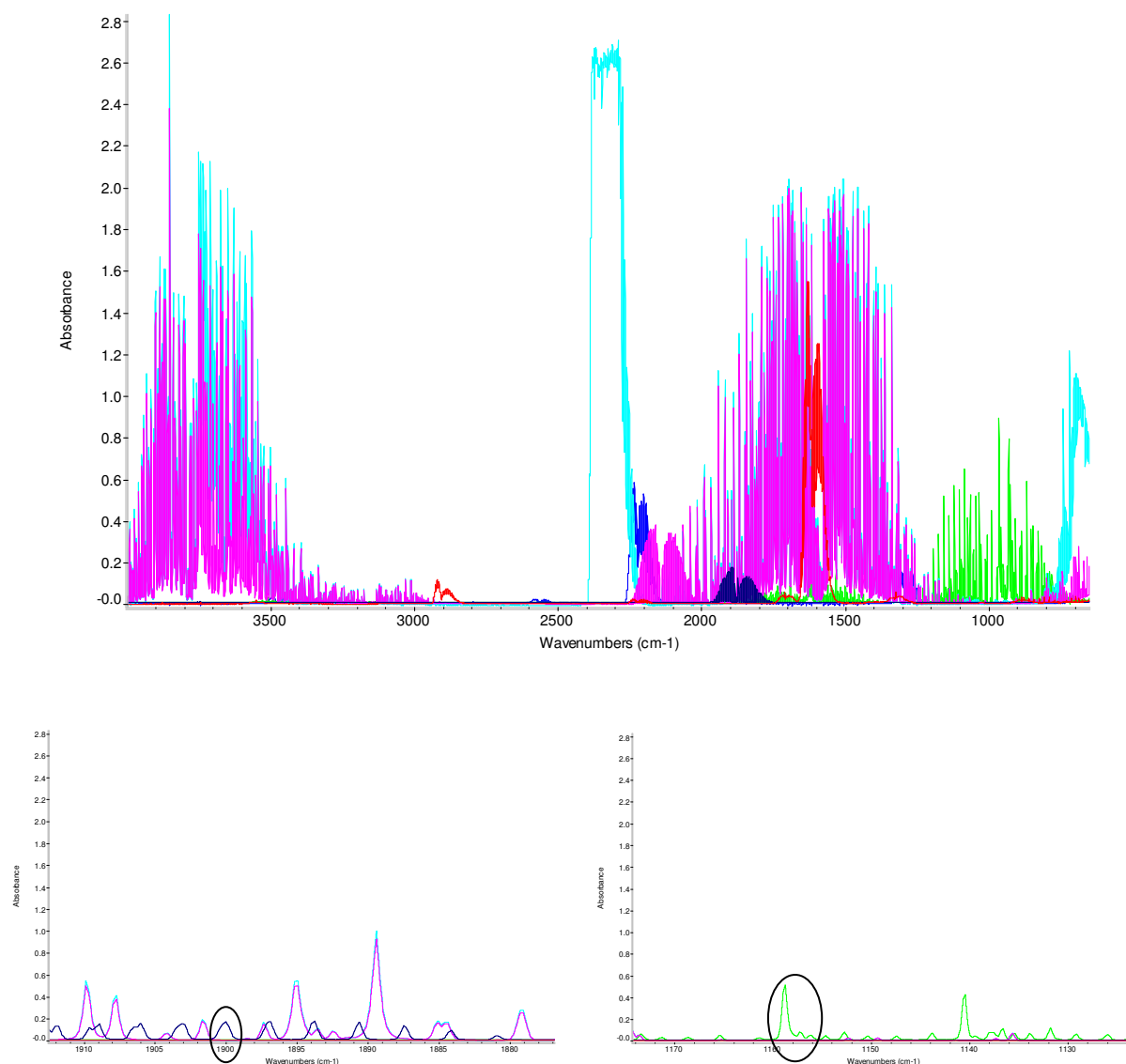


Abb. 30 oben: Spektrum aller Komponenten; unten links: Teilspektrum und ausgewählte Bande von  $\text{NO}$ ; unten rechts: Teilspektrum und ausgewählte Banden von  $\text{NH}_3$ ; dunkelblau: 900 ppm  $\text{NO}$ , grün: 1000 ppm  $\text{NH}_3$ , rot: 1000 ppm  $\text{NO}_2$ , blau: 500 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ , türkis: 5 Vol%  $\text{CO}_2$  und 5 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ , pink: 1000 ppm  $\text{CO}$  und 5 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ .

## **4.4 Ergänzende Untersuchungen**

### **4.4.1 Präparation von Katalysatorsegmenten aus einem Serienkatalysator durch Imprägnierungsprozedur**

Die Vergiftung von Katalysatorsegmenten aus einem Serienkatalysator (400 cpsi) wurde zusätzlich in einigen Fällen durch die Vergiftung der Katalysatorsegmente mittels einer Pseudo-Incipient-Wetness-Methode ergänzt. Hierbei wurden die Segmente in verdünnte Precursorlösungen für lediglich 5 Sekunden getaucht. Die kurze Imprägnierungsdauer sollte, wie im Abschnitt 4.1.1 im Fall der automatisierten Imprägnierungsprozedur erläutert, zum einen eine Anreicherung des potentiellen Giftes auf dem Katalysator und zum anderen das Herauslösen der Aktivkomponenten unterbinden. Die aufgebrachte Giftbeladung ergab sich aus dem Porenvolumen der Segmente und den eingesetzten Lösungskonzentrationen der Gifte. Im Anschluss erfolgte eine thermische Behandlung unter Luft (550 °C) für 24 h.

### **4.4.2 Präparation pulverförmiger Katalysatoren durch Imprägnierungsprozedur**

Der Einsatz zerkleinerter und gemahlener cordierithaltiger Katalysatoren war für einige nachfolgend vorgestellte Charakterisierungsmethoden aufgrund des hohen Cordieritsgehaltes des Katalysators ungeeignet. Eine Abtrennung des katalytisch aktiven Washcoats vom keramischen Träger konnte allerdings aufgrund der hohen Zelldichte nicht erfolgreich vollzogen werden. Aus diesem Grund wurde ein Vollkatalysator von Ceram Catalysts GmbH (wabenhörmiger cordieritfreier Katalysator) zunächst grob zerkleinert und anschließend gemahlen. Die pulverförmigen Katalysatoren, mit einer Kornfraktion von 200 - 500 µm, wurden zunächst calciniert (550 °C, 24 h, Luft) und anschließend durch eine Incipient-Wetness-Prozedur mit den potentiellen Katalysatorgiften belegt. Hierbei wurde zunächst die Wasseraufnahmekapazität der Katalysatoren bestimmt (0,6 mL/g) und eine entsprechende Menge an Precursor in der benötigten Menge Wasser gelöst. Die sich daraus ergebende Precursorlösung wurde auf das Pulvermaterial aufgebracht. Im Anschluss erfolgte eine Trocknung für 24 h an Luft, der sich eine thermische Behandlung bei 550 °C für 24 h anschloss.

Bei der Vergiftung durch zwei Katalysatorgifte wurde das zweite Additiv nach dem ersten Imprägnierungs- und Kalzinierungsvorgang auf den Katalysator in stöchiometrischer Menge aufgebracht und dieser erneut thermisch behandelt.

#### 4.5 Katalysatornomenklatur

Aufgrund der Vielzahl an variablen Parameter wird an dieser Stelle die Benennung der vergifteten Katalysatoren eingeführt. Hierbei erfolgt die Bezeichnung der modifizierten Katalysatoren nach folgendem Schema:

*Vergiftungskomponente und (theoretische) Beladung des Giftes/  
Precursor\_Katalysatortyp\_Art der Vergiftung*

Bei dem Katalysatortyp wird zwischen Beschichtungs- und Pulverkatalysatoren unterschieden. Bei den Beschichtungskatalysatoren handelt es sich um Wabenkörper mit einem katalytisch aktiven Washcoat. Die Kennzeichnungen für den Katalysatortyp und für die Art der Vergiftung sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab. 4: Katalysatornomenklatur.

<b>Katalysatortyp</b>	<b>Bezeichnung</b>
Beschichtungskatalysator, Zelldichte 72 cpsi	Z72
Beschichtungskatalysator, Zelldichte 400 cpsi	Z400
Pulverkatalysator	P
<b>Art der Vergiftung</b>	
Pseudo-Incipient-Wetness	PIW
Aerosolvergiftung/Vergiftung aus der Gasphase	GP
Incipient-Wetness	IW

Die Beladung des Giftes wird in Massenprozent auf den Washcoat bezogen. Hierbei werden theoretische Giftgehalte zusätzlich mit einem T hinter der Gehaltsangabe angegeben. Bei charakterisierten Katalysatoren in Hinblick auf ihren Giftgehalt wird auf weitere Abkürzungen verzichtet.

#### 4.6 Bestimmung von Aktivität und Selektivität

Die Bestimmung des NO- bzw. des NO<sub>x</sub>-Umsatzes (DeNO<sub>x</sub>) und damit einhergehend der Aktivität der Katalysatoren erfolgte gemäß den Gleichungen (33) und (34). Hierbei wurden die Stickoxidkonzentrationen in ppm (parts per million) eingesetzt; bei den Komponenten mit dem Zusatz „Aus“ handelte es sich um detektierte Stickoxidkonzentrationen nach der Reaktion, „Ein“ beschreibt hingegen die in die Apparatur dosierten Stickoxidkonzentrationen (Ausnahme: NO<sub>2,Ein</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>EIn</sub>; diese Komponenten waren in sehr geringen Konzentrationen in der NO-Gasflasche vorhanden).

$$X(\text{NO})[\%] = \frac{(\text{NO}_{\text{Ein}} - \text{NO}_{\text{Aus}})}{\text{NO}_{\text{Ein}}} \cdot 100 \quad \text{Gl. (33)}$$

$$\text{DeNO}_x[\%] = \frac{(\text{NO}_{\text{Ein}} + \text{NO}_{2,\text{Ein}} + \text{N}_2\text{O}_{\text{Ein}}) - (\text{NO}_{\text{Aus}} + \text{NO}_{2,\text{Aus}} + \text{N}_2\text{O}_{\text{Aus}})}{(\text{NO}_{\text{Ein}} + \text{NO}_{2,\text{Ein}} + \text{N}_2\text{O}_{\text{Ein}})} \cdot 100 \quad \text{Gl. (34)}$$

Die Selektivität der Umsetzung von NO und NH<sub>3</sub> zu N<sub>2</sub> gemäß der SCR-Reaktion wurde mittels folgenden Gleichungen ermittelt:

$$S(\text{NO} \rightarrow \text{N}_2)[\%] = \frac{(\text{NO}_{\text{Ein}} - \text{NO}_{\text{Aus}} + \text{NO}_{2,\text{Ein}} - \text{NO}_{2,\text{Aus}} + \text{N}_2\text{O}_{\text{Ein}} - \text{N}_2\text{O}_{\text{Aus}})}{\text{NO}_{\text{Ein}} \cdot \frac{X(\text{NO})}{100}} \cdot 100 \quad \text{Gl. (35)}$$

$$S(\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2)[\%] = \frac{X(\text{NH}_3)}{X(\text{NO})} \quad \text{mit} \quad X(\text{NH}_3)[\%] = \frac{(\text{NH}_{3,\text{Ein}} - \text{NH}_{3,\text{Aus}})}{\text{NH}_{3,\text{Ein}}} \cdot 100 \quad \text{Gl. (36)}$$

Die Bildung von N<sub>2</sub>O wurde mittels der Selektivität S(N<sub>2</sub>O) ausgedrückt:

$$S(\text{N}_2\text{O})[\%] = \frac{(\text{N}_2\text{O}_{\text{Aus}} - \text{N}_2\text{O}_{\text{Ein}})}{\text{NO}_{\text{Ein}} \cdot \frac{X(\text{NO})}{100}} \cdot 100 \quad \text{Gl. (37)}$$

Neben der Darstellung der absoluten Aktivitäten werden nachfolgend bei der Präsentation und Diskussion der Ergebnisse auch relative Umsätze dargestellt. Hierbei werden die NO<sub>x</sub>-Umsätze der entsprechend vergifteten Katalysatoren auf den NO<sub>x</sub>-Umsatz der ebenfalls thermisch gealterten Referenz bezogen.

$$\text{rel. DeNO}_x [\%] = \frac{\text{DeNO}_x (\text{vergiftet})}{\text{DeNO}_x (\text{Referenz})} \quad \text{Gl. (38)}$$

Die Experimente zur Untersuchung der Katalysatordesaktivierung in der Hochdurchsatzapparatur lieferten bis zu 6 Ergebnisse für eine Katalysatorgiftzusammensetzung. Die (relativen) Katalysatoraktivitäten sowie - Selektivitäten wurden jeweils gemäß Gleichung (39) gemittelt. Anschließend wurde für den Mittelwert  $\bar{x}$  die Standardabweichung  $\sigma$  mit Gleichung (40) bestimmt:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Gl. (39)}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad \text{Gl. (40)}$$

## 4.7 Charakterisierungsmethoden

### 4.7.1 Aufteilung der Katalysatorsegmente aus einem Serienkatalysator für unterschiedliche Charakterisierungsmethoden

Nach der Vergiftung und Bestimmung der Aktivität und Selektivität wurden die Katalysatoren in neun Segmente aufgeteilt und mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert. Hierbei wurde die Wabenform der Proben für REM/EDX-Untersuchungen beibehalten, während andere Segmente grob zerkleinert (für N<sub>2</sub>-Physisorption) oder gemahlen wurden (XRD, XPS). Für die Gehaltsbestimmung mittels RFA bzw. ICP wurden hingegen pulverförmige Mischungen der Proben 1 bis 4 gemäß Abbildung 31 analysiert.

Des Weiteren wurden cordieritfreie, pulverförmige Katalysatoren mittels DRIFTS, EPR,  $\text{NH}_3$ -TPD sowie mit den zuvor genannten Charakterisierungsmethoden untersucht. Nähere Beschreibungen zu den Charakterisierungsmethoden sind in den folgenden Kapiteln gegeben.

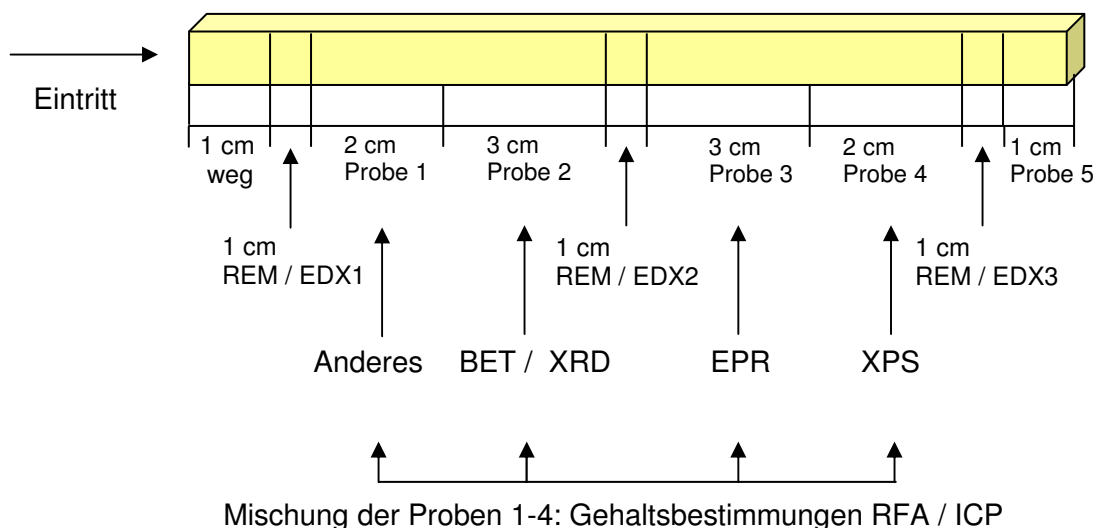
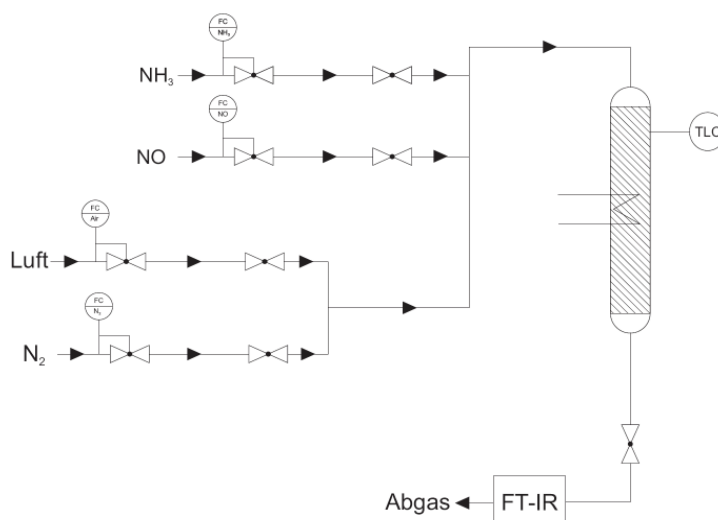


Abb. 31: Aufteilung der Katalysatoren für Charakterisierungsmethoden.

#### 4.7.2 Temperatur-Programmierte-Desorption von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ -TPD) und Aktivitätsuntersuchungen pulverförmiger Katalysatoren

Die  $\text{NH}_3$ -TPD-Messungen erfolgten in einem aus Quarzglas hergestellten Pulverreaktor mit 0,5 g Katalysator. Der pulverförmige Katalysator (ohne Cordierit) wurde zusätzlich mit 0,67 g grobkörnigem Siliziumcarbid versetzt, um Druckverluste über die Katalysatorschüttung zu minimieren. Der Pulverreaktor wurde mit einem Heizmantel aus Edelstahl beheizt. Die Luft- und Stickstoffleitungen, in welche  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  zudosiert wurden, wurden auf einer Strecke von 40 cm auf 200 °C geheizt. Dies erfolgte ebenfalls mit den Leitungen, die aus dem Reaktor in das FTIR-Gerät führten. Das Prinzipschema der  $\text{NH}_3$ -TPD-Apparatur ist in der folgenden Abbildung gezeigt.

Abb. 32: Prinzipschema der NH<sub>3</sub>-TPD-Apparatur.

Der pulverförmige Katalysator wurde für NH<sub>3</sub>-TPD-Untersuchungen nach dem Kalzinierungsvorgang unter N<sub>2</sub>-Strom (450 mL/min) bei 200 °C getrocknet. Nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 50 °C erfolgte die Sättigung mit 2 Vol% Ammoniak in N<sub>2</sub> (450 mL/min) für einen Zeitraum von 15 min. Im Anschluss wurde physisorbierter Ammoniak im N<sub>2</sub>-Strom (450 mL/min) bei 150 °C entfernt. Die Desorption von chemisorbiertem Ammoniak wurde beim Aufheizen der Probe auf 525 °C mit einer Heizrate von 10 K/min im N<sub>2</sub>-Strom (450 mL/min) durchgeführt. Die Temperatur von 525 °C wurde für 10 min gehalten und anschließend auf 400 °C abgesenkt. Die NH<sub>3</sub>-Speicherkapazitäten wurden durch Integration des NH<sub>3</sub>-FTIR-Signals/Ammoniakdesorptionskurven erhalten.

Die Aktivitätsmessungen pulverförmiger Katalysatoren erfolgten während Abkühlungsvorgängen von 400 °C auf 150 °C mit Abkühlraten von 5 K/min. Das synthetische Abgas setzte sich hierbei aus 1000 vppm NO, 860 vppm NH<sub>3</sub>, 4 Vol% O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> zusammen (900 mL/min).

#### 4.7.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Kopplung der Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) ermöglicht Untersuchungen von Feststoffoberflächen und orts aufgelöste chemische Analysen (ab Element B). Die Untersuchungen wurden

mit dem Gerät ZEISS DSM 962 bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Arbeitsabstand von 20 mm durchgeführt (Wolframkathode, Detektierung von Rückstreuielektronen). Für EDX-Untersuchungen wurde ein TRACOR VOYAGER EDX (Si-Detektor) verwendet. Standort des Geräts ist das Institut für Materialwissenschaften der TU Darmstadt. Hierzu wurden die wabenförmigen Proben (400 cps) in Harz eingebettet, poliert und anschließend mit einer Gold- bzw. Kohlenstoffschicht belegt, um eine elektrisch leitende Probenoberfläche zu erhalten. Die radialen Konzentrationsprofile der Proben REM1-REM3 wurden zumeist an 5 Probenstellen im Washcoat bestimmt, wie in Abbildung 33 dargestellt.

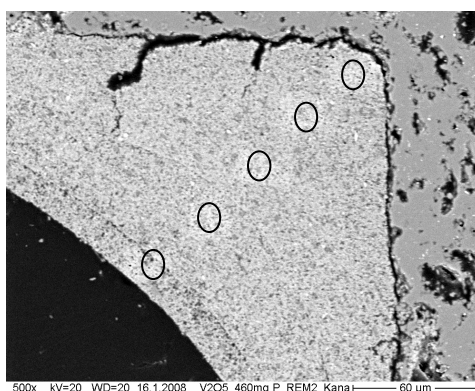


Abb. 33: Ausgewählte Bereiche des Washcoates für die Bestimmung der radialen Konzentrationsprofile.

#### 4.7.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Für die quantitative Analyse der Elementgehalte von Feststoffen wurde die Röntgenfluoreszenz (RFA) eingesetzt, da diese Analysemethode unabhängig von der Löslichkeit der Bestandteile ist. Hierzu wurde das pulverförmige Probenmaterial zunächst bei 1030 °C geglüht, um flüchtige Bestandteile zu entfernen. Anschließend wurden die Proben mit Lithiummetaborat und Lithiumbromid gemischt und in Platintiegeln bei 1200 °C geschmolzen. Die Analysen erfolgten mit den Spektrometern PANalytical Axios und PANalytical PW2400, die eine Rhodium- bzw. eine Chromröhre aufweisen. Die Messungen wurden an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe durchgeführt.



#### 4.7.5 Induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Die quantitative Analyse der Elementgehalte ist neben der RFA auch mittels ICP-OES (inductively-coupled plasma optical emission spectrometry) möglich. Hierzu wurde das Probenmaterial in einem  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Gemisch (im Verhältnis 3:5) in einem Mikrowellenaufschlusssystem MDS 200 (CEM) aufgeschlossen und die Elementgehalte mittels einem ICP-Emissionsspektrometer OPTIMA 3000 XL (Perkin-Elmer) bestimmt. Die Messungen wurden am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. durchgeführt.

#### 4.7.6 $\text{N}_2$ -Physisorption

Bei den Physisorptionsmessungen pulverförmiger (cordieritfreier) bzw. zerkleinerten wabenförmiger (400 cpsi, cordierithaltig) Katalysatoren wurde die Messzelle mit dem zu untersuchenden Katalysatormaterial befüllt, evakuiert und über Nacht bei  $150^\circ\text{C}$  ausgeheizt. Anschließend erfolgte die Physisorption mittels  $\text{N}_2$  in einer Autosorb 3B-Physisorptionsanlage der Firma Quantachrom. Standort des Geräts ist das Institut für Materialwissenschaften der TU Darmstadt. Die Messungen der Adsorptionsisothermen erfolgten im Druckbereich von 0,1 bis Atmosphärendruck bei 77 K.

#### 4.7.7 Diffuse-Reflektions-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (DRIFTS)

DRIFTS-Messungen wurden an einem FTIR-Spektrometer des Typs Equinox55 der Firma Bruker Optics durchgeführt. Als Lichtquelle kam ein HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm und einer Leistung von 1 mW zum Einsatz. Das Fenstermaterial war Zinkselenid; als Referenzprobe wurde Kaliumbromid verwendet. Bei den Untersuchungen wurde das pulverförmige Probenmaterial (cordieritfrei) bei  $200^\circ\text{C}$  ausgeheizt ( $\text{N}_2$ , 15 K/min) bis die IR-Spektren konstant blieben. Nach dem Abkühlen auf  $50^\circ\text{C}$  (15 K/min) erfolgte die Aufnahme eines Spektrums unter  $\text{N}_2$ , dem sich eine Sättigung mit Ammoniak (Prüfgas, 3 NL/h, 1038  $\text{NH}_3$  in  $\text{N}_2$ ) für 15 Minuten anschloss, bevor ein weiteres Spektrum aufgenommen wurde. Die Temperatur wurde anschließend auf  $300^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von 5 K/min unter  $\text{N}_2$ -Fluß erhöht,

wobei eine Aufnahme der Spektren bei Temperaturen von 90, 131, 172, 214, 255 und 296 °C und nach 30 Minuten bei 296 °C erfolgte.

#### **4.7.8 Elektronen-Paramagnetische-Resonanz-Spektroskopie (EPR)**

EPR-Messungen wurden an einem 9.32 GHz EPR-Spektrometer des Typs ESP 300E der Firma Bruker Optics durchgeführt. Die Messungen sowie die semi-quantitative Auswertung der Spektren durch Spincounting gegen die Referenz (MnO) wurden von Herrn Dr. P. Jakes (Physikalische Chemie, TU Darmstadt) durchgeführt. Die Aufnahme der EPR-Spektren der pulverförmigen (cordieritfreien) Katalysatoren erfolgte in einem signalfreien Quarzrohr bei Raumtemperatur, das im Resonator platziert wurde. Zuvor wurde ein Hintergrundspektrum des Resonators aufgenommen. Dabei wurde das äußere Magnetfeld auf 0,7 Tesla bei konstanter Frequenz erhöht.

#### **4.7.9 Röntgenstrukturanalyse (XRD)**

Die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme erfolgte mittels eines Pulverdiffraktometers des Typs StadiP der Firma Stoe and Cie GmbH. Die Messungen wurden am Institut der Anorganischen Chemie der TU Darmstadt in einer orientierenden Routinemessung in Debye-Scherrer-Geometrie durchgeführt. Als Anregungsstrahlung wurde Cu-K $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 Å genutzt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Präsentation der Ergebnisse und ihrer Diskussion werden zunächst die Herausforderungen beim Aufbau der Apparaturen beschrieben. Die einwandfreie Funktionsweise der neu entwickelten Apparaturen stellte den Grundstein zur Untersuchung der Katalysatordeaktivierung dar. Die potentiellen Katalysatorgifte wurden über Imprägnierung bzw. über Aerosole auf den Katalysator aufgebracht und ihr Einfluss sowie in ausgewählten Fällen der Deaktivierungsmechanismus identifiziert. Unter Anwendung von statistischer Versuchsplanung wurden zudem bei der Katalysatorvergiftung durch Imprägnierung mit diversen Kombinationen aus potentiellen Katalysatorgiften kumulative Wirkungsmechanismen beobachtet und diskutiert.

### 5.1 Entwicklung der Apparaturen zur Aerosolvergiftung und zur Testung aerosolvergifteter Katalysatorsegmente

Die Vergiftung von monolithischen Katalysatoren mittels Aerosolen ist bereits in der Literatur bekannt. Allerdings wurde in diesen Veröffentlichungen die Katalysatorvergiftung lediglich jeweils eines Katalysators beschrieben [60, 61, 103]. Die im Rahmen der Promotion entwickelte Apparatur ermöglichte hingegen eine gleichzeitige Aerosolvergiftung mehrerer Katalysatoren. Dies wurde durch die parallele Katalysatoranordnung realisiert, die die Vergiftung dreier (unterschiedlicher) Katalysatortypen gestattete, wodurch ein höherer Durchsatz erzielt wurde. Die Katalysatorsegmente befanden sich dabei direkt über der Verdampfungskammer, in der das Aerosol mittels einer Zweistromdüse erzeugt und welches über die Katalysatoren geleitet wurde. Hierbei diente unbeheizte Luft als Trägergas für die dosierte Lösung zur Generierung des Aerosols. Der mittlere Durchmesser der erzeugten Tröpfchen, der sogenannte Sauterdurchmesser, konnte mit der Gleichung (41) zu 50 µm abgeschätzt werden [119, 120].

$$d [\mu\text{m}] = \frac{585}{V} \cdot \left[ \frac{\sigma}{\rho} \right]^{0,5} + 597 \left[ \frac{\eta}{(\sigma\rho)^{0,5}} \right]^{0,45} \cdot \left[ \frac{1000}{J} \right]^{1,5} \quad \text{Gl. (41)}$$

Dieser Durchmesser ist von folgenden Eigenschaften abhängig:

- $\sigma$  → Oberflächenspannung [ $\text{g/s}^2$ ]
- $\rho$  → Dichte der Flüssigkeit [ $\text{g/cm}^3$ ]
- $\eta$  → Viskosität der Flüssigkeit [ $\text{g/(s}\cdot\text{cm)}$ ]
- $V$  → Differenz (Zerstäuberluft-Flüssigkeit) der Austrittsgeschwindigkeiten [ $\text{m/s}$ ]
- $J$  → Verhältnis Gas-/Flüssigkeitsvolumenstrom [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]/[ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]

Die mittlere Verweilzeit des Gemisches (Luftstrom/Tropfen der Precursorlösung) in der Verdampfungskammer betrug hierbei ca. 1 Sekunde und lag somit deutlich höher als die erwartete Verdampfungsdauer von Wassertropfen des Aerosols im Millisekundenbereich [121]; eine vollständige Verdampfung war somit gegeben. Die restliche beheizte Luft wurde über vier konzentrisch angebrachte Zuleitungen in die Verdampfungskammer dosiert, um die relative Feuchtigkeit des Aerosolstroms zu reduzieren und somit eine Agglomeration der gebildeten Aerosolpartikel bzw. eine Wasserkondensation durch das Verdünnen mit Luft zu unterbinden. Die Abscheidung der Katalysatorgifte auf dem Katalysator erfolgte in der Vergiftungsapparatur in Form von trockenen und festen Partikeln [121]; eine Nachstellung der Vergiftung unter realen Bedingungen konnte somit auf diese Weise gewährleistet werden. Die Einstellung der an den Reaktorausgängen austretenden Luftströme mittels Blenden ermöglichte zusätzlich neben einer gleichzeitigen Vergiftung mehrerer Katalysatorsegmente einen definierten, einheitlichen Durchsatz an Katalysatorgift durch alle Katalysatoren. Diese Methode stellte die Methode der Wahl dar, den Aerosolstrom definiert zu teilen und somit eine identische Giftmenge auf jeden einzelnen Katalysator aufzubringen.

Die katalytische Testung der durch Aerosole vergifteten Substrate erfolgte in einer dreiteiligen Apparatur, die bereits im Kapitel 4.2.2 vorgestellt wurde. Die Dosierung aller Reaktionsgase erfolgte zunächst in eine Vorheiz-/Mischungszone. Hier stellte vor allem eine vollständige Durchmischung der Reaktanten bei geringem Blindumsatz (Umsatz ohne Katalysator) eine Herausforderung dar. Um den Blindumsatz zunächst zu minimieren, wurden die Zuleitungen von NO und NH<sub>3</sub> direkt vor dem Strömungsbrecher angebracht, der seinerseits direkt vor dem

Reaktoreingang platziert wurde. Diese Anordnung konnte allerdings eine ausreichende Vermischung der Reaktanten nicht gewährleisten. Aus diesem Grund wurden die Zuleitungen inklusive des Strömungsbrechers in der Vorheiz-/Mischungszone nach unten versetzt, damit die Reaktanten genügend Zeit haben, sich zu vermischen. Die Zuleitungen wurden in der Vorheiz-/Mischungszone mittig angebracht und führten in Kombination mit dem Strömungsbrecher, der durch die Erzeugung von Turbulenzen die Vermischung der Reaktanten unterstützte, zu einer ausreichenden Vermischung der Edukte vor dem Reaktoreingang. Dies wurde mittels Massenspektroskopie über den Reaktorquerschnitt verifiziert (Abb. 34). Hierbei war es von außerordentlicher Wichtigkeit, den Strömungsbrecher nicht direkt über den Zuleitungen zu platzieren, sondern ein wenig Abstand zu den Zuleitungen beizubehalten, damit die dosierten Gase genügend Zeit haben, sich über den Querschnitt auszubreiten.

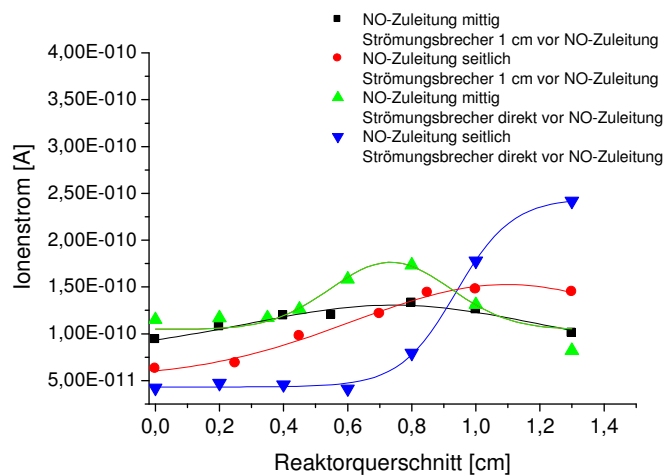


Abb. 34: Verteilung von NO über den Reaktorquerschnitt.

Der Blindumsatz infolge der Reaktion der Reaktanten mit der Wand der Vorheiz-/Mischungszone, der aufgrund der Änderung der Anordnung der Zuleitungen (Versetzung nach unten) zu beobachten war, konnte mittels einer Quarzglasseele minimiert werden, die oberhalb des Strömungsbrechers eingesetzt wurde. Dies führte bei einer Temperatur von 450 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 50000 h<sup>-1</sup> zu geringen Blindumsätzen von NO, NH<sub>3</sub> und CO (0,5 %, 3,5 % bzw. 3 %) bei der Dosierung von jeweils 1000 vppm NO, NH<sub>3</sub>, CO sowie je 5 Vol% H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Der Anstieg des NH<sub>3</sub>-Blindumsatzes mit der Temperatur war auf seine Oxidation zu N<sub>2</sub>O und NO zurückzuführen, wodurch der NO-

Blindumsatz simultan herabgesetzt wurde. Die Bildumsatzmessung erfolgte dabei mit einem 400 cpsi Monolithen, der keinen katalytisch aktiven Washcoat aufwies.

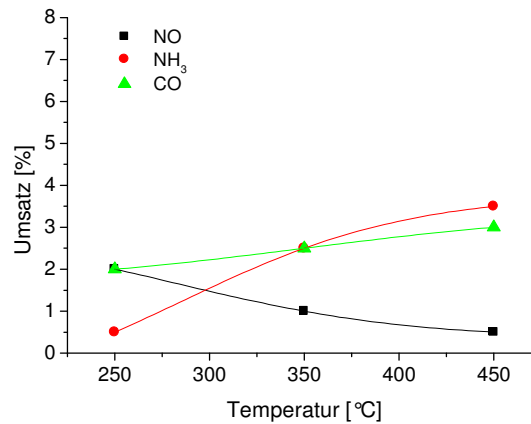


Abb. 35: Bindumsatz von NO, NH<sub>3</sub> und CO in Abhängigkeit der Temperatur in der Apparatur zur Testung aerosolvergifteter Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; GHSV = 50000/h.

Dies stellte die Grundlage zur Untersuchung der aerosolvergifteten Katalysatoren dar, die im Reaktor auf der Vorheiz-/Mischungszone angeordnet waren. Anschließend wurden die beheizten Reaktionsgase hinter dem Reaktor durch eine Verengung der Leitung erneut durchmischt und geteilt und anschließend mit hoher Geschwindigkeit der FTIR-Analytik zugeführt.

Die vollautomatisierte Testung von Aktivität und Selektivität der vergifteten Segmente erfolgte bei jeder Temperatur (200, 250, 350, 450) °C im Stationärbetrieb bei 6 unterschiedlichen Feedverhältnissen ( $\alpha = \text{NH}_{3,\text{in}}/\text{NO}_{\text{in}} = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,2$ ). Die Raumgeschwindigkeit betrug bei den Untersuchungen 50000 h<sup>-1</sup>. Dies entspricht den in mobilen SCR-Systemen vorherrschenden Betriebsbedingungen [118]. Der DeNOx-Umsatz bei einem NH<sub>3</sub>-Slip<sup>1</sup> von 25 vppm konnte im Anschluss durch Inter- oder Extrapolieren bestimmt werden. Hierzu wurde die Aktivität gegen den gemessenen Ammoniakdurchbruch bei verschiedenen Feedverhältnissen aufgetragen. Dies ist beispielsweise für einen vergifteten Katalysator nachfolgend bei 200 °C und 350 °C illustriert.

<sup>1</sup> Emission von nicht reagiertem NH<sub>3</sub>

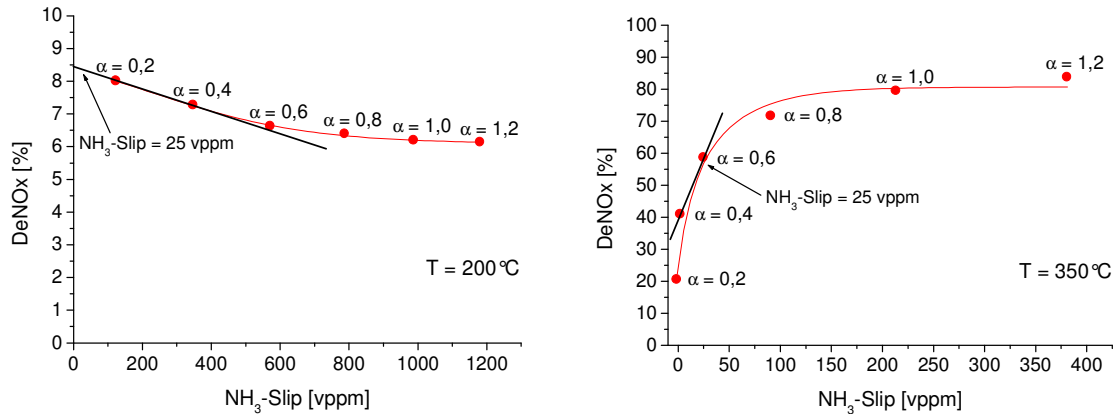


Abb. 36: DeNO<sub>x</sub> in Abhängigkeit vom NH<sub>3</sub>-Slip, Bestimmung der Aktivität bei einem NH<sub>3</sub>-Slip von 25 vppm. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> = 200-1200 vppm; T = 200 °C/350 °C, GHSV = 50000/h.

Der relativ geringe NH<sub>3</sub>-Slip von 25 vppm wurde hierbei aufgrund der Tatsache gewählt, dass dieser in der Praxis eine wichtige Rolle spielt; geringe NH<sub>3</sub>-Emissionen bei hoher DeNO<sub>x</sub>-Aktivität sind erforderlich, um die Belastung auf die Umwelt möglichst zu reduzieren. Des Weiteren erlaubte die Messprozedur neben der vollständigen Automatisierung die Beantwortung komplexer Fragestellungen, wie die Bestimmung der NH<sub>3</sub>-Speicherrate (NH<sub>3</sub>-Speicherfähigkeit des Katalysators) durch NH<sub>3</sub>-Titration, indem die NH<sub>3</sub>-Dosierung im Gasgemisch nach der Sättigung des Katalysators bei  $\alpha = 1,2$  unterbrochen wurde. Das Bilanzieren über die Systemantwort ermöglichte die Bestimmung der vom Katalysator gespeicherten Ammoniakmenge. Hierzu wurde zum einen die Differenz der gespeicherten NH<sub>3</sub>-Mengen des untersuchten Katalysators zu einer Blindprobe (Cordieritsegment) durch den Abfall der NH<sub>3</sub>-Antworten nach Unterbrechen der NH<sub>3</sub>-Dosierung bestimmt. Zum anderen wurde die auf dem Katalysator adsorbierte Ammoniakmenge durch die NO-Abnahme im Zuge der SCR-Reaktion erhalten. Der NO-Gehalt stieg, nachdem der Ammoniak vollständig verbraucht wurde, wieder auf seinen Ausgangswert an. Ein Beispiel einer Systemantwort für die Bestimmung der NH<sub>3</sub>-Speicherrate im Fall eines unvergifteten Katalysators bei einer Temperatur von 200 °C sowie die Bestimmung der gespeicherten NH<sub>3</sub>-Menge, die sich aus dem NH<sub>3</sub>-Integral errechnet, ist nachfolgend für den Temperaturbereich von 200 °C bis 450 °C gezeigt.

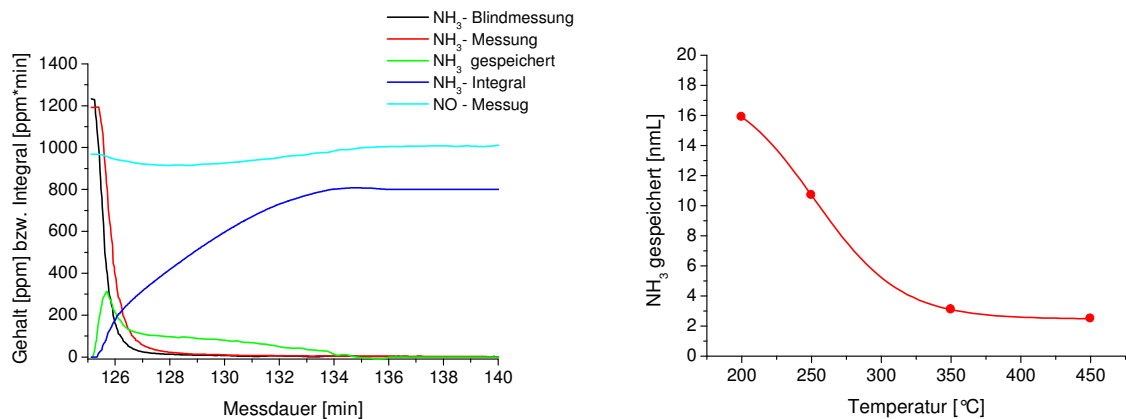


Abb. 37: Systemantwort nach der Unterbrechung der NH<sub>3</sub>-Dosierung (NH<sub>3</sub>-Titration) (links) und gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge eines unvergifteten Katalysators (unvergiftet\_Z400) (rechts).

Die Messprozedur, die eine Variation der Ammoniakkonzentration bei konstantem NO-Gehalt beinhaltet, ist seit kurzem in der Literatur bekannt [95]. Allerdings weist diese Veröffentlichung keine Angaben zur NH<sub>3</sub>-Titration und zur Automatisierung auf. Zusätzlich sind bisher kaum Veröffentlichungen vorhanden, die eine umfassende Beurteilung der Katalysatorperformance vergifteter Katalysatoren in einem solch komplexen synthetischen Abgas diskutieren.

Diese Messprozedur wurde erst im Laufe der Promotion entwickelt und stellte eine Weiterentwicklung im Hinblick auf die vollständige Automatisierung dar. Eine manuelle Umstellung der Reaktionstemperatur und ihrer Kontrolle sowie die manuelle Variation der Ammoniakkonzentration bis zum Erreichen eines Ammoniakdurchbruchs von 25 vppm, beides Vorgänge in der anfänglichen Messprozedur, konnten somit umgangen werden. Die Automatisierung brachte im Wesentlichen 2 Vorteile mit sich. Sie führte zunächst zu einem höheren Probendurchsatz und erlaubte gleichzeitig durch die NH<sub>3</sub>-Titration die Bestimmung der gespeicherten NH<sub>3</sub>-Menge des Katalysators. Es sei an dieser Stelle bereits hingewiesen, dass die anfänglich erhaltenen Ergebnisse sehr gut mit den Ergebnissen der automatisierten Messprozedur korrelieren.



## 5.2 Reproduzierbarkeit der Aerosolvergiftung und Testung aerosolvergifteter Katalysatorsegmente

Im Zuge der Validierung der Vergiftung der Katalysatorsegmente durch Aerosole und ihrer Testung wurden zunächst drei unvergiftete  $V_2O_5$ - $WO_3$ /TiO<sub>2</sub>-SCR-Katalysatorsegmente hinsichtlich ihrer Aktivität untersucht und mit einem K-Durchsatz von 440 mg pro Katalysatorsegment vergiftet. Die unvergifteten Katalysatoren wurden hierfür 24 h an Luft bei 550 °C behandelt, während die Vergiftung durch Aerosole, die aus einer KNO<sub>3</sub>-Lösung generiert wurden, nach der thermischen Vorbehandlung 48 h bei 500 °C erfolgte.

Wie in Abb. 38 dargestellt, zeigen sowohl die unvergifteten als auch die vergifteten Katalysatoren identische DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten. Die Teilung des Aerosolstroms nach der Verdampfungskammer sowie die Regelung der Luftströme mittels Blenden führten zu einer kontrollierten und einheitlichen Vergiftung aller Katalysatorsegmente. Auf diese Weise konnte ein hoher Probendurchsatz bei einer sehr guten Reproduzierbarkeit der Vergiftung realisiert werden. Dies wurde ebenfalls bei den Kaliumgehalten deutlich, die die identisch vergifteten Katalysatorsegmente aufwiesen. Alle drei Katalysatorsegmente enthielten vergleichbare Kaliumgehalte von < 0,04 Ma.% (bezogen auf die Washcoatmasse). Gleichzeitig wurde neben einer definierten Aerosolvergiftung eine reproduzierbare Testung der Katalysatorsegmente ersichtlich.

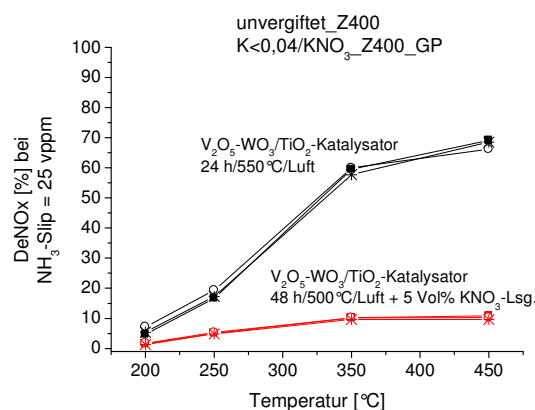


Abb. 38: DeNO<sub>x</sub>-Aktivität dreier unvergifteter (unvergiftet\_Z400) und dreier mit 440 mg K/Segment vergifteter (K<0,04/KNO<sub>3</sub>\_Z400\_GP)  $V_2O_5$ - $WO_3$ /TiO<sub>2</sub>-SCR-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>-Slip = 25 vppm; GHSV = 50000/h.

### 5.3 Reproduzierbarkeit der Präparation und Testung unter Anwendung von Hochdurchsatzapparaturen

Bei der Untersuchung der Einflüsse diverser potentieller Katalysatorgifte auf die Katalysatorperformance musste die Reproduzierbarkeit der Präparation unter Anwendung eines Pipettierroboters sowie der Testung in der Hochdurchsatzapparatur gegeben sein. Um dies bei jedem einzelnen Monolithen zu überprüfen, erfolgte die Monolithpräparation nach einem doppelten Schneckenmuster, indem jeweils zwei Kanäle eines Monolithen (jeweils einer in linker und rechter Monolithhälfte) identisch präpariert wurden [115, 116].

In Abbildung 39 sind die relativen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten doppelt präparierter Kanäle eines mit Magnesiumnitrat imprägnierten Katalysators dargestellt (MgT/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\_Z72\_PIW). Diese zeigen nahezu identische relative NO<sub>x</sub>-Umsätze, wobei es sich bei den relativen NO<sub>x</sub>-Umsätzen um Umsätze der entsprechend vergifteten Katalysatoren handelt, die auf den NO<sub>x</sub>-Umsatz der Referenz bezogen wurden. Eine sehr zufriedenstellende Reproduzierbarkeit sowohl der Präparation mittels eines Pipettierroboters als auch der Testung war somit gewährleistet.

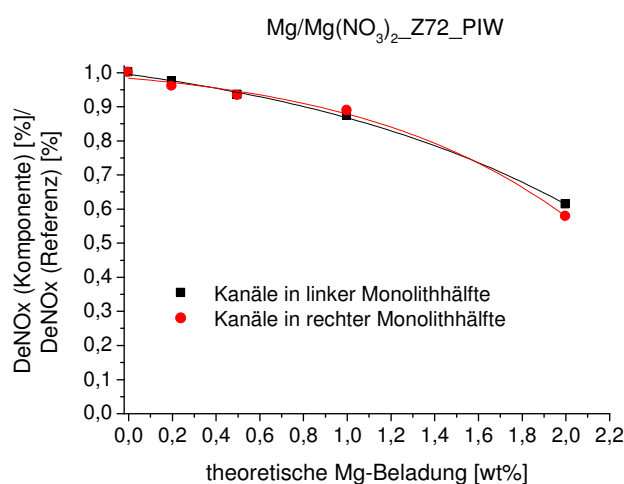


Abb. 39: Relative DeNO<sub>x</sub>-Aktivität doppelt präparierter Kanäle in Abhängigkeit der Mg-Beladung. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; T = 450°C, GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

## 5.4 Vergiftungsexperimente

### 5.4.1 Referenzen

Bei Experimenten der Vergiftung durch Imprägnierung unter Anwendung eines Pipetierroboters wurden 8 Referenzkanäle eines Monolithen lediglich mit Wasser versetzt und der gesamte Monolith 24 h bei 550 °C im Ofen unter Luft behandelt. Die NO<sub>x</sub>-Umsätze sowie die Standardabweichungen der Referenzen resultierten anschließend aus der Mittelwertbildung über die 8 unvergifteten Kanäle. Bei einigen wenigen Versuchen konnten nicht alle 8 Kanäle in die Mittelwertbildung einbezogen werden. In diesen Fällen war die Güte der Messungen nicht ausreichend. Dies war vor allem auf die ungleichmäßige Beschichtung der Wabenkörper mit dem Washcoat/Aktivkomponente zurückzuführen.

Im Fall der Aerosolvergiftung wird bei den anschließend vorgestellten Vergiftungsexperimenten die Aktivität des hydrothermal gealterten Katalysators als Referenz angesehen. Das Experiment der hydrothermalen Alterung gestattete die Untersuchung des Wassereinflusses auf die Katalysatorperformance. Auf diese Weise kann in den nachfolgend dargestellten Ergebnissen der Vergiftung durch Aerosole der Gifte ausschließlich auf die Vergiftungswirkung der Komponenten geschlossen werden. Der NO<sub>x</sub>-Umsatz des unvergifteten Katalysatorsegments nach einer thermischen Behandlung unter Luft (550 °C, 24 h) sowie nach einer sich anschließenden hydrothermalen Behandlung ist in Abbildung 40 gezeigt. Hierbei wurde das Katalysatorsegment 50 h bei 500 °C mit Luft, 5 Vol% Wasser aufweisend, behandelt. Die hydrothermale Behandlung des bereits thermisch vorbehandelten Katalysatorsegments führte nur bei 350 °C und 450 °C zu einer geringen Aktivitätsabnahme.

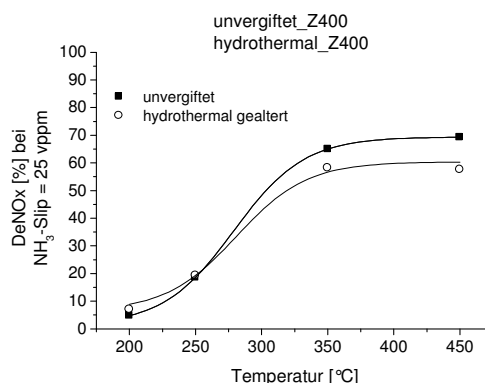


Abb. 40: DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>-Slip = 25 vppm; GHSV = 50000/h.

Bei der automatisierten Messprozedur wurde die zugeleitete NH<sub>3</sub>-Menge bei einer konstanten NO-Dosierung von 1000 vppm variiert. Dies gestattete zum einen die Bestimmung der gespeicherten NH<sub>3</sub>-Menge bei  $\alpha = 1,2$  sowie die Auswertung bzw. Ermittlung der Katalysatoraktivität bei einem NH<sub>3</sub>-Slip von 25 vppm durch Inter- oder Extrapolieren. Gleichzeitig erlaubte diese Vorgehensweise die Untersuchung des Einflusses der NH<sub>3</sub>-Konzentration auf die Katalysatoraktivität. Liegt hierbei eine abnehmende Aktivität des Katalysators bei steigendem NH<sub>3</sub>-Gehalt im Reaktionsgemisch vor, so spricht man von NH<sub>3</sub>-Inhibierung. Eine NH<sub>3</sub>-Inhibierung bei geringen Temperaturen wird auf eine mögliche Konkurrenzreaktion zwischen der Adsorption von NH<sub>3</sub> und NO auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt [122]. Eine NH<sub>3</sub>-Inhibierung wurde bei der Untersuchung eines unvergifteten Katalysators bei Temperaturen von 200 °C und 250 °C in sehr geringem Ausmaß beobachtet. Die Variation der NH<sub>3</sub>-Konzentration im Feed zeigte nur bei einem  $\alpha = 0,2$  eine abnehmende Aktivität von 2 % bzw. 4 % bei Temperaturen von 200 °C bzw. 250 °C im Vergleich zur Aktivität bei  $\alpha = 1$ . Die restlichen  $\alpha$ -Werte wiesen hingegen keinen Effekt auf die Aktivität auf. Allerdings sei hier vermerkt, dass die Katalysatoraktivitäten bei diesen Temperaturen, vor allem bei 200 °C, relativ gering waren.

Die unvergifteten Katalysatoren wiesen bereits vor der Vergiftung geringe Mengen an Vergiftungskomponenten auf (Verunreinigungen des Washcoats/Cordierits). Diese sind in der folgenden Tabelle gegeben, wobei die Giftmengen sich auf die Washcoatmasse des Katalysators beziehen.

Tab. 5: Giftmengen des unvergifteten Katalysators.

Komponente	Gehalt [Ma.%]
Ca	0,07
Cu	0,001
Cr	0,005
K	0,03
Na	0,04
P	0,02
S	-
Zn	0,005

#### 5.4.2 Variation des Precursor

Im Zuge der Katalysatorvergiftung durch Imprägnierung wurde zunächst der Einfluss der Precursorwahl auf die Katalysatorperformance untersucht. Bei diesen Experimenten wurden die Kanäle mit unterschiedlichen Ca- bzw. K-Salzen imprägniert und einer thermischen Behandlung bei 550 °C (Luft, 24 h) unterzogen. Hierbei zeigten sich vergleichbare NO<sub>x</sub>-Umsätze der mit Nitrat- bzw. Acetatlösungen behandelten Katalysatoren, wie in den folgenden Abbildungen bei einer Temperatur von 350 °C illustriert.

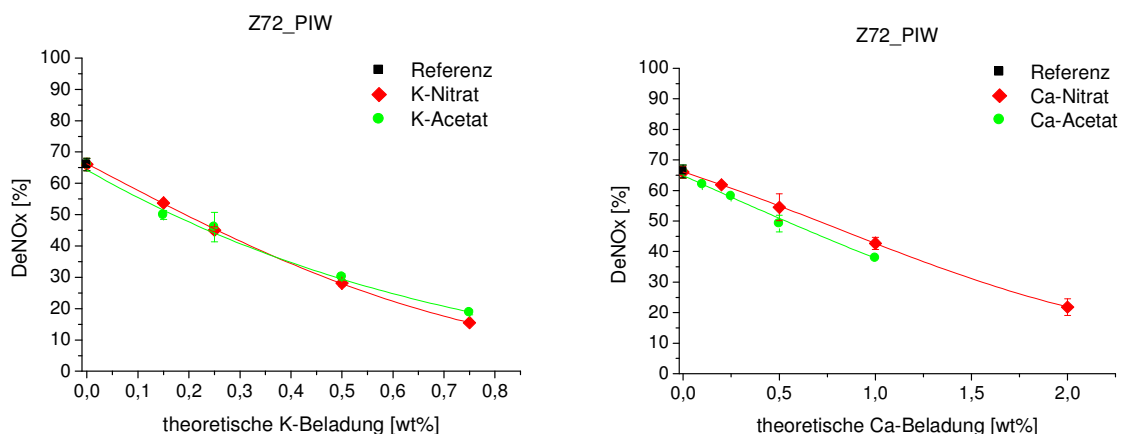


Abb. 41: Vergiftung durch Imprägnierung; DeNO<sub>x</sub>-Aktivität K- bzw. Ca- vergifteter Katalysatoren bei Anwendung unterschiedlicher Precursor in Abhängigkeit der theoretischen Beladung. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; T = 350 °C, GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

Aufgrund der im Rahmen der Messgenauigkeit sehr guten Übereinstimmung der  $\text{NO}_x$ -Umsätze fiel die Wahl in den folgenden Experimenten zumeist auf Nitratlösungen. Im Fall der Vergiftung durch P, S und Cr wurden entsprechende Ammoniumverbindungen eingesetzt, die eine günstige Zersetzungstemperatur sowie eine ausreichende Löslichkeit aufwiesen.

Die Vergiftung der auf Vanadiumpentoxid basierenden Katalysatoren wurde mittels Imprägnierung sowie durch Aerosole realisiert. Beide Arten der Giftaufbringung spielen in der Praxis eine bedeutende Rolle. Die Ergebnisse zur Untersuchung der Vergiftungswirkung diverser Komponenten sind nachfolgend präsentiert.

### 5.4.3 Vergiftung durch Alkalimetalle

Die Experimente zur Untersuchung der Vergiftung durch K und Na erfolgten zunächst durch Katalysatortränkung mittels unterschiedlich konzentrierten  $\text{KNO}_3$ - bzw.  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen unter Anwendung eines Pipetierroboters. Hierbei wurde eine starke Desaktivierung der Katalysatoren durch die Alkalimetalle deutlich, wie in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

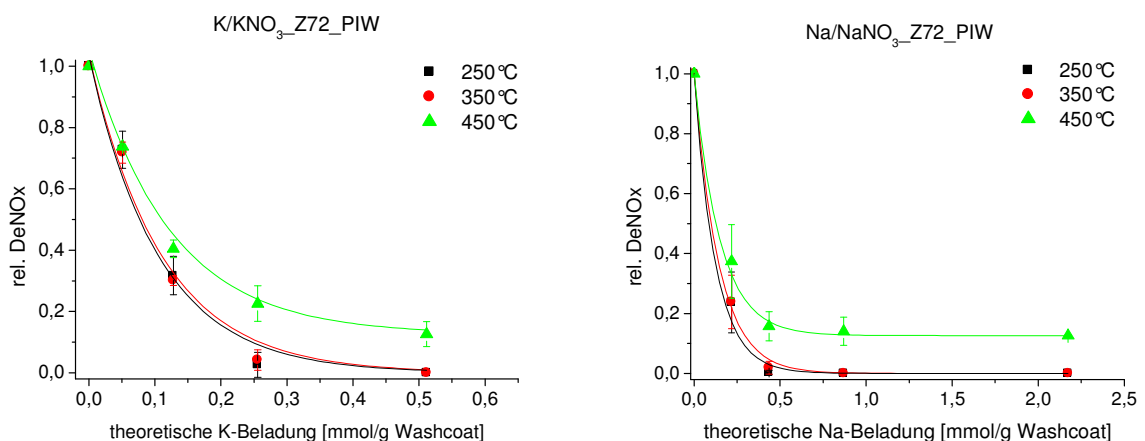


Abb. 42: Vergiftung durch Imprägnierung; relative DeNO<sub>x</sub>-Aktivität in Abhängigkeit der K- bzw. Na-Beladung. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

Die in Abbildung 42 gezeigten Standardabweichungen resultieren aus bis zu 6 Wiederholungsversuchen. Diese ergaben sich aus 3 getesteten Monolithen, die jeweils eine Giftkombination doppelt aufgrund des Präparationsmusters aufwiesen. Bei einer stark abweichenden Aktivität eines Kanals mit einer Giftkombination, die beim Vergleich mit den entsprechenden restlichen identisch präparierten Kanäle anderer Monolithe zu beobachten war, wurde diese Messung nicht in die Mittelung einbezogen. Diese Abweichungen können, wie bereits zuvor erwähnt, auf eine ungleichmäßige Beschichtung zurückgeführt werden. Die Mittelungen der Messwerte bei 450 °C erfolgten lediglich über 2 Wiederholungsversuche, was geringfügig höhere Standardabweichungen zur Folge hatte.

Bei der Vergiftung des Katalysators durch Imprägnierung mit K- bzw. Na-Nitratlösungen wurde bei einer Temperatur von 450 °C eine geringere desaktivierende Wirkung von K bzw. Na im Vergleich zu den Temperaturen von 250 °C bzw. 350 °C beobachtet. Hierbei ist eine Verlangsamung der Kinetik bei niedrigeren Temperaturen vorstellbar, die in Kombination mit hoher Alkalimetallkonzentration zu einer drastischen Vergiftung führt.

Die starke desaktivierende Wirkung der Alkalimetalle wurde auf die verringerte  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit der vergifteten Katalysatoren infolge einer verringerten Katalysatoracidität zurückgeführt, wie mittels  $\text{NH}_3$ -TPD-Experimenten nachgewiesen werden konnte. Diese Experimente wurden mit pulverförmigem Katalysatormaterial (cordieritfrei) mit einer Giftbeladung von 0,3 mmol/g Katalysator durchgeführt. Diese Giftkonzentration führte, wie bereits in Abb. 42 dargestellt, zu einer drastischen Aktivitätsabnahme.

Während der  $\text{NH}_3$ -TPD-Untersuchungen wurde die Ammoniakmenge verfolgt, die von der Katalysatoroberfläche in einem Temperaturbereich von 150 °C bis 525 °C desorbierte. Dabei wurde ein enormer Unterschied der adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Mengen zwischen dem unvergifteten und den durch Alkalimetalle vergifteten Katalysatoren ersichtlich (unvergifteter Katalysator: 1,9 mL/g, K: 0,4 mL/g, Na: 0,5 g/mL). Die Verschiebung der Maxima zu kleineren Temperaturen sowie der engere Verlauf der  $\text{NH}_3$ -TPD-Kurven der vergifteten Katalysatoren im Vergleich zum frischen Katalysator wurden auf weniger stabile sowie auf eine geringere Konzentration an Ammoniakspezies auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt.

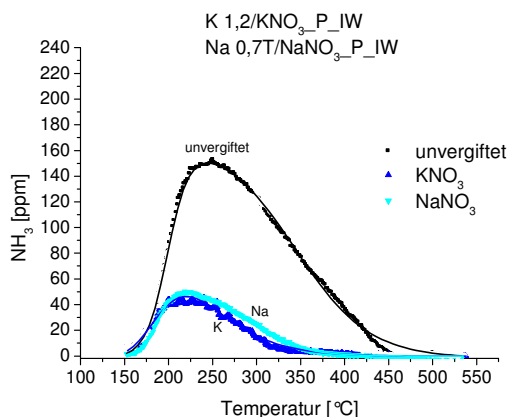


Abb. 43: NH<sub>3</sub>-TPD-Kurven K- und Na-vergifteter sowie eines frischen Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur; NH<sub>3</sub>-Adsorptionstemperatur: 50 °C, Heizrate: 10 K/min.

Eine Unterscheidung zwischen lewis- und brønstedgebundenem Ammoniak konnte bei den hier durchgeführten NH<sub>3</sub>-TPD-Experimenten nicht erfolgen. Einige in der Literatur dargestellte NH<sub>3</sub>-TPD-Kurvenverläufe zeigen dagegen zwei Maxima, die auf unterschiedliche stabile Ammoniakspezies zurückgeführt werden [98]. Das in der Literatur beobachtete zweite Maximum des Kurvenverlaufs (bei höherer Temperatur) kann allerdings mit hoher Wahrscheinlichkeit auf desorbiertes Wasser zurückgeführt werden, das bei den im Rahmen der Promotion durchgeführten NH<sub>3</sub>-TPD-Experimenten mit steigenden Temperaturen beobachtet wurde (Abb. 44). Dies ist auf eine mit der Temperatur erhöhte NH<sub>3</sub>-Oxidation gemäß Gleichung (19) zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zurückzuführen. Die Summe über alle Komponenten führte zu einem Kurvenverlauf, der zwei Maxima, vergleichbar zur Literatur, aufweist. Oberhalb einer Temperatur von 450 °C entspricht das Signal über die Summe aller Komponenten der Wasserdesorption. Diese Beobachtung wurde ebenfalls bei höheren Temperaturen in der Literatur unter Anwendung von Massenspektroskopie beobachtet [123].



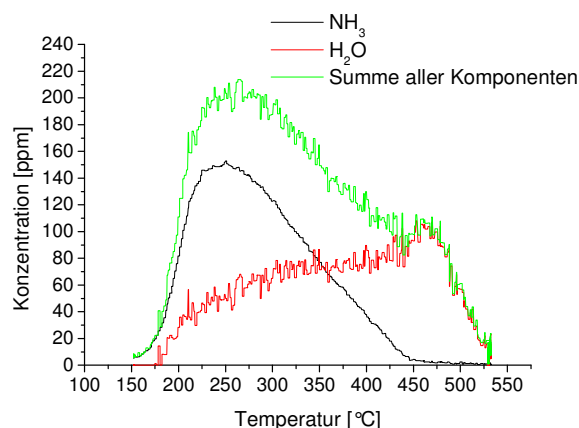


Abb. 44: Konzentrationsverläufe von NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O sowie der Summe aller desorbierten Komponenten eines NH<sub>3</sub>-TPD-Experimentes eines frischen Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur; NH<sub>3</sub>-Adsorptionstemperatur: 50 °C, Heizrate: 10 K/min.

Eine stark desaktivierende Wirkung der Alkalimetalle ist bereits in der Literatur bekannt [95, 97, 99]. Sie resultiert neben der Blockierung der Aktivzentren des Katalysators aus der Erhöhung der benötigten Energie zur Protonabspaltung. Die OH-Bindung wird durch ein Alkalimetalloxid durch Verschiebung der Elektronendichte stabilisiert, was eine verringerte Brønstedacidität zur Folge hat [97]. Dies führt zur Verringerung der Ammoniak-speicherfähigkeit bzw. der Ammoniakadsorptionskonstante. Die Vergiftungswirkung der Alkalimetalloxide steigt hierbei in der Reihenfolge K<sub>2</sub>O > Na<sub>2</sub>O [97], denn aufgrund seiner höheren Elektronendichte (EN: 0,9) wird weniger Elektronendichte in die OH-Bindung bei der Vergiftung mit Na im Vergleich zu K (EN: 0,8) verschoben. XPS-Untersuchungen bestätigten die starke Beeinflussung der Elektronendichte des Sauerstoffatoms, gebunden an Vanadium, der durch K und Ca vergifteten Katalysatoren [98].

Die Adsorption des Ammoniaks an brønstedaciden Zentren auf der Katalysatoroberfläche ist allerdings entscheidend bei der SCR-Reaktion, denn dies stellt den ersten Schritt im Reaktionsmechanismus dar [42, 47, 50]. Wird nun hingegen die Oberfläche durch die Alkalimetalle beeinflusst, so ist eine Adsorption des Ammoniaks erschwert oder gar vollständig verhindert. Dies ist Abhängig von der Alkalimetallkonzentration. DRIFTS-Untersuchungen [98] konnten bereits zeigen, dass die Alkalimetalle die Brønstedsäurezentren deutlich stärker als die

Lewis-Säurezentren beeinflussen. Diese Tatsache erhärtet somit die bedeutende Rolle der Brønsted-Säurezentren im Reaktionsmechanismus.

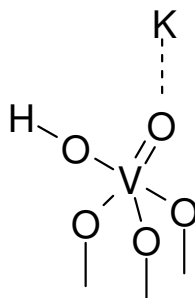


Abb. 45: Beeinflussung der Aktivzentren.

Die Vergiftung der Katalysatoren durch K- und Na-haltige Aerosole, die aus den entsprechenden Nitratlösungen generiert und bei 500 °C zersetzt wurden, bestätigten die Resultate der enormen Vergiftung durch die Alkalimetalle. Hierbei erfolgte ein molarer Durchsatz an Vergiftungskomponenten von 3 mmol. Dies entspricht einer Kaliummenge von 118 mg bzw. einer Natriummenge von 64 mg. Die Katalysatoren wiesen nach einer Vergiftungszeit von 50 h Gehalte von 0,27 Ma.% K und 0,2 Ma.% Na in Bezug auf die Washcoatmasse auf (Abb. 46). Die Katalysatoren haben 5 % bzw. 6 % der durchgeleiteten Menge an Gift, unter Berücksichtigung der bereits vorhandenen Mengen an Alkalimetallen auf dem unvergifteten Katalysator (siehe Kapitel 5.4.1), aufgenommen.

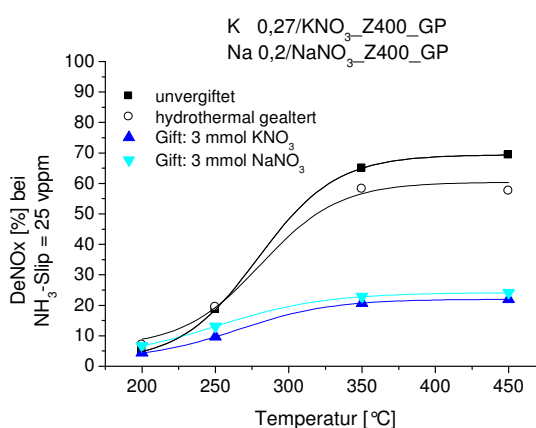


Abb. 46: Vergiftung durch Aerosole; DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>-Slip = 25 vppm; GHSV = 50000/h.

Ein direkter Vergleich der Katalysatoraktivitäten nach der Aufbringung der Gifte durch Tränkung des Katalysators bzw. durch Überleiten der Aerosole ist in Abbildung 47 bei einer Temperatur von 350 °C illustriert. Hierbei wurden die Gewichtsprozent an Gift, die die Katalysatoren nach der Vergiftung durch Aerosole aufwiesen, umgerechnet und mit den Aktivitäten der Katalysatoren, die nach der Vergiftung durch Imprägnierung erhalten wurden, verglichen. Die Giftgehalte von 0,27 Ma.% K bzw. 0,2 Ma.% Na entsprechen 0,07 bzw. 0,09 mmol/g Washcoat und sind in Abbildung 47 eingekreist.

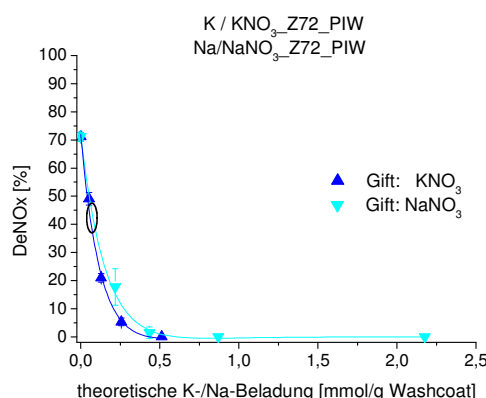


Abb. 47: Vergiftung durch Imprägnierung; DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der K- bzw. Na-Beladung. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; T = 350 °C, GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

Trotz vergleichbarer Aktivität der entsprechenden unvergifteten Katalysatoren war eine geringer ausgeprägte Desaktivierung im Fall imprägnierter Katalysatoren bei Giftkonzentrationen von 0,07 bzw. 0,09 mmol/g Washcoat auffällig. Diese erreichten beispielsweise DeNOx-Aktivitäten von 40% bei 350 °C, die aerosolvergifteten Katalysatoren hingegen Aktivitäten von etwa 20% bei gleicher Temperatur (Abb. 46). Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass die Katalysortestung vergifteter Katalysatoren in der Hochdurchsatzapparatur bei einem konstanten  $\alpha$ -Wert von 1 durchgeführt wurde; die Aktivitätsuntersuchung aerosolvergifteter Katalysatoren erfolgte hingegen bei einem NH<sub>3</sub>-Slip von 25 vppm, das variierende  $\alpha$ -Werte beinhaltete. Diese Unterschiede verhindern somit einen korrekten quantitativen Vergleich, zeigen aber gleichzeitig bei den zuvor genannten Giftgehalten qualitativ vergleichbare Desaktivierungsstärken (K > Na) der Vergiftungskomponenten auf. Vorstellbar sind deutlich stärker ausgeprägte Vergiftungswirkungen der durch

Tränkung vergifteten Katalysatoren bei einem  $\text{NH}_3$ -Slip von 25 vppm. Die in Abbildung 47 dargestellten  $\text{NO}_x$ -Umsätze wurden schließlich bei variierenden  $\text{NH}_3$ -Slips von bis zu einigen 100 vppm erhalten.

Diese Vermutung konnte bestätigt werden, indem ein Katalysatorsegment mit einer Zelldichte von 400 cpsi, das für die Aerosolvergiftung eingesetzt wurde, mit 0,3 mmol K/g Washcoat imprägniert und bei unterschiedlichen  $\alpha$ -Werten getestet wurde (Katalysator: K1,2T/ $\text{KNO}_3$ \_Z400\_PIW). Eine Variation des  $\alpha$ -Wertes und ein damit verbundener Anstieg der Ammoniakkonzentration im Feed führten zu einer höheren Aktivität, die bei einem Ammoniaküberschuss von  $\alpha = 1,2$  den maximalen  $\text{NO}_x$ -Umsatz erreichte, wie in Abbildung 48 gezeigt. Allerdings war die vergiftende Wirkung des Kaliums in dieser Konzentration sehr stark ausgeprägt; geringfügige Aktivitäten wurden bei  $\text{NH}_3$ -Slips von einigen 100 vppm beobachtet. Dieser Katalysator wies somit ebenfalls eine starke Reduzierung der  $\text{NH}_3$ -Speicherrate infolge einer geringen Katalysatoracidität auf, die so drastisch ausgeprägt war, dass eine hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentration (1200 vppm) im Feed, die im Normalfall zu einer ausreichenden Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit  $\text{NH}_3$  führen würde, nahezu die Aktivität unverändert ließ. Der unvergiftete Katalysator zeigte hingegen hohe  $\text{NO}_x$ -Umsätze von bis zu 85% bei deutlich geringeren  $\text{NH}_3$ -Emissionen.

Der Aktivitätsvergleich imprägnierter Katalysatoren K1,2T/ $\text{KNO}_3$ \_Z400\_PIW und K/ $\text{KNO}_3$ \_Z72\_PIW bei identischen Giftgehalten von 0,3 mmol K/g Washcoat sowie bei  $\alpha$ -Werten von 1, die in der Apparatur zur Testung aerosolvergifteter Katalysatoren und in der Hochdurchsatzapparatur realisiert werden konnten, zeigte in beiden Fällen einen  $\text{NO}_x$ -Umsatz von 3% (rot markiert) bei vergleichbaren  $\text{NH}_3$ -Slips von etwa 900 vppm (Abb. 48 + 49). Eine geringere Ammoniakkonzentration im Feed würde, wie bereits zuvor erwähnt, somit ebenfalls bei dem zuvor diskutierten imprägnierten Katalysator K/ $\text{KNO}_3$ \_Z72\_PIW, dessen Aktivität lediglich bei  $\alpha = 1$  getestet wurde, zu einer stärkeren Desaktivierung führen, wie im Fall des K1,2T/ $\text{KNO}_3$ \_Z400\_PIW-Katalysators (Abb. 48).

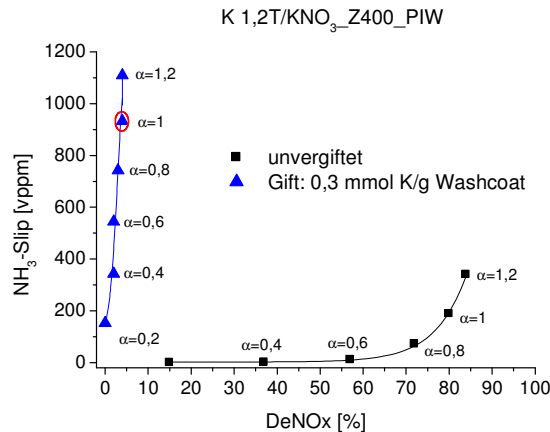


Abb. 48: Vergiftung durch Imprägnierung; NH<sub>3</sub>-Slip des mit K vergifteten sowie eines unvergifteten Katalysators in Abhängigkeit der DeNOx-Aktivität. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> = 200-1200 vppm; T = 350 °C, GHSV = 50000/h.

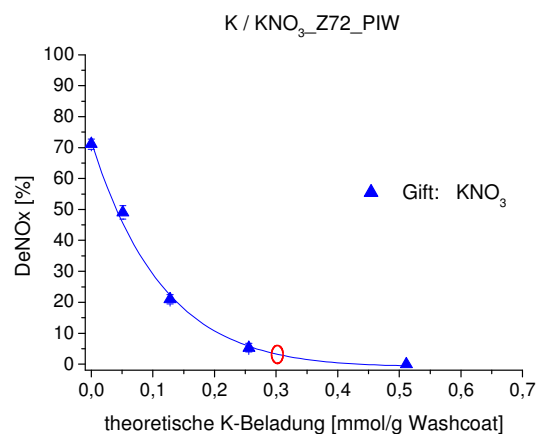


Abb. 49: Vergiftung durch Imprägnierung; DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der K-Beladung;. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; T = 350 °C, GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

Somit zeigt das Experiment, dass ein Vergleich der Katalysatoraktivitäten, die zum einen in der Hochdurchsatzapparatur und zum anderen in der Apparatur zur Testung aerosolvergifteter Katalysatoren bestimmt wurden, unter Berücksichtigung des  $\alpha$ -Wertes von 1 sowie der Giftgehalte möglich ist.

Die desaktivierende Wirkung des Kaliums auf die Katalysatorperformance der auf unterschiedlichen Weisen vergifteten Katalysatoren machte deutlich, dass die Reduzierung der Katalysatoracidität einen entscheidenden Einflussfaktor auf die Aktivität darstellt. Hierbei sind bereits relativ geringe K-Konzentrationen in der Lage, den Katalysator drastisch zu desaktivieren. Gemäß DFT-Berechnungen an einem Modellcluster  $V_6O_{20}H_{10}$  reicht ein Kaliumatom im Hohlraum des Clusters bereits aus, um bis zu 4 aktive Vanadiumzentren zu desaktivieren [98].

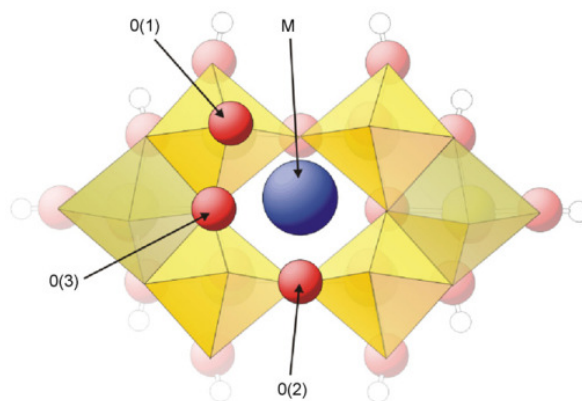


Abb. 50: Modellcluster  $V_6O_{20}H_{10}$  mit einem desaktivierenden Atom M [98].

Die Giftaufbringung spielte hingegen keine bzw. lediglich eine untergeordnete Rolle, wie auch die nachfolgenden Katalysatorcharakterisierungen zeigen.

Die Konzentrationsprofile des Kaliums im Katalysatorwashcoat eines aerosolvergifteten Katalysators, dargestellt als K/Ti, dreier Katalysatorproben aus unterschiedlichen axialen Katalysatorbereichen (Abb. 31) wurden mittels REM/EDX-Untersuchungen ersichtlich. Höchste K-Konzentration wurden im Eintrittsbereich an der Washcoatoberfläche im Fall des aerosolvergifteten Katalysators deutlich, die K-Profile der Katalysatorproben aus dem mittleren und hinteren Katalysatorbereich sind dagegen sehr gering (Abb. 51). Nach der Abscheidung der K-Partikel vorwiegend auf der äußeren Katalysatoroberfläche im vorderen Bereich wurden die kleinen und mobilen Partikel durch die Kapillarkräfte tiefer in den Washcoat gesogen [60]. Die Vergiftung durch Imprägnierung sollte hingegen zur Gleichverteilung des Kaliums im Zuge einer Verteilung der K-Nitratlösung im gesamten Porensystem führen.

Trotz der unterschiedlichen Arten der Giftaufbringung und der Giftverteilung wurden vergleichbare Katalysatoraktivitäten bei identischen Giftgehalten erhalten.

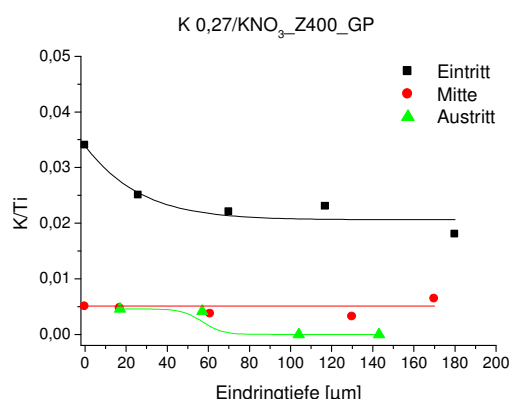


Abb. 51: Relative K-Gehalte des aerosolvergifteten Katalysators dreier unterschiedlicher Katalysatorbereiche (K0,27/KNO<sub>3</sub>\_Z400\_GP) in Abhängigkeit der Eindringtiefe.

Des Weiteren sind die K-Konzentrationen mit 0,3 mmol/g Washcoat zu gering, um einen entscheidenden Einfluss auf die Katalysatorperformance infolge einer veränderten Katalysatortextur auszuüben. Dies wurde bei N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen sowohl der aerosolvergifteten als auch der imprägnierten Katalysatoren deutlich, die trotz mittels REM/EDX-Untersuchungen nachgewiesenem K im und auf dem Washcoat, keinen bzw. kaum einen wesentlichen Einfluss der Vergiftungskomponente auf die Katalysatoroberfläche und auf das Porensystem zeigten, wie in Tabelle 6 aufgeführt. Die vorliegenden Unterschiede liegen im Rahmen der Messgenauigkeit. Ein bedeutender Einfluss auf die Katalysatortextur wäre stattdessen bei deutlich höheren K-Gehalten infolge der Reduzierung der Katalysatoroberfläche und der Blockierung der Poren durch KVO<sub>3</sub> zu vermuten [101, 102].

Tab. 6: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorptionsuntersuchungen.

Katalysator <sup>2</sup>	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	mittl. Porendurchmesser [nm]
unvergiftet_P	56	0,26	18
K1,2/KNO <sub>3</sub> _P_IW	46	0,23	19
Na0,7T/NaNO <sub>3</sub> _P_IW	45	0,24	21
hydrothermal_Z400	34	0,13	15
K0,27/KNO <sub>3</sub> _Z400_GP	33	0,12	15
Na0,2/NaNO <sub>3</sub> _Z400_GP	28	0,12	17

<sup>2</sup> Katalysatornomenklatur siehe 4.5

XRD-Untersuchungen bestätigten den zuvor fehlenden Einfluss des Kaliums beim Vorliegen von geringen K-Konzentrationen. Das Pulverdiffraktogramm des mit K modifizierten Katalysators (K1,2/KNO<sub>3</sub>\_P\_IW), der für NH<sub>3</sub>-TPD-Experimente eingesetzt wurde, zeigte keinen Unterschied zum Pulverdiffraktogramm des entsprechend unvergifteten Katalysators. Es sind lediglich nur die Reflexe des Trägermaterials TiO<sub>2</sub> in der Anatasmodifikation (Abb. 52) ersichtlich; keine Reflexe werden hingegen beobachtet, die den Oxiden V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und WO<sub>3</sub> zu zuordnen sind. Eine gleichmäßige Verteilung dieser Oxide kann somit angenommen werden. Allerdings können kristalline Verbindungen der Vergiftungskomponente oder Wechselwirkungen zwischen der Vergiftungskomponente und den Katalysatorbestandteilen, die in kristallinen Verbindungen resultieren würden, aufgrund der geringen K-Konzentration nicht ausgeschlossen werden.

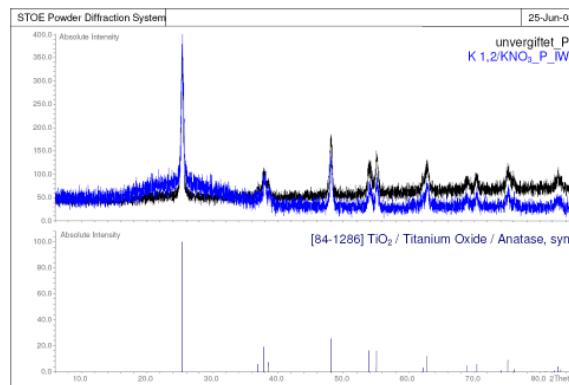


Abb. 52: Pulverdiffraktogramm des unvergifteten und eines K-vergifteten Katalysators (K1,2/KNO<sub>3</sub>\_P\_IW) sowie die Reflexe des TiO<sub>2</sub> (Anatas) gemäß der Datenbank.

Eine Gleichverteilung des Vanadiums eines mit einem K-haltigen Aerosol vergifteten Katalysators (K0,27/KNO<sub>3</sub>\_Z400\_GP) konnte mittels eines EDX-Mappings bestätigt werden, wie in Abbildung 53 (rechts) als weiße Struktur/Punkte illustriert.

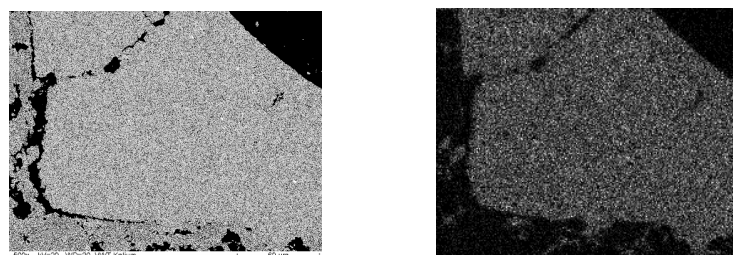


Abb. 53: REM-Aufnahme (links) und EDX-Mapping des Washcoates eines K-vergifteten Katalysators in Hinblick auf die V-Verteilung (rechts); Vergrößerung = 500x, kV = 20.



#### 5.4.4 Vergiftung durch Erdalkalimetalle

Die Vergiftung durch Erdalkalimetalle mittels Imprägnierung führte, wie im Fall der Alkalimetalle, zu einer starken Katalysatordesaktivierung, wobei die Vergiftungswirkung mit steigender Temperatur abnahm. Diese Beobachtung war allerdings bei der Vergiftung des Katalysators durch Ca weniger stark ausgeprägt. Die Vergiftung bei niedrigeren Temperaturen resultierte aus der Verlangsamung der Kinetik, die in Kombination mit hoher Erdalkalimetallkonzentration zu einer starken Vergiftung führte. Hierbei erfolgte die Imprägnierung der Katalysatoren mit einer Mg-Nitrat- bzw. mit einer Ca-Acetat-Lösung.

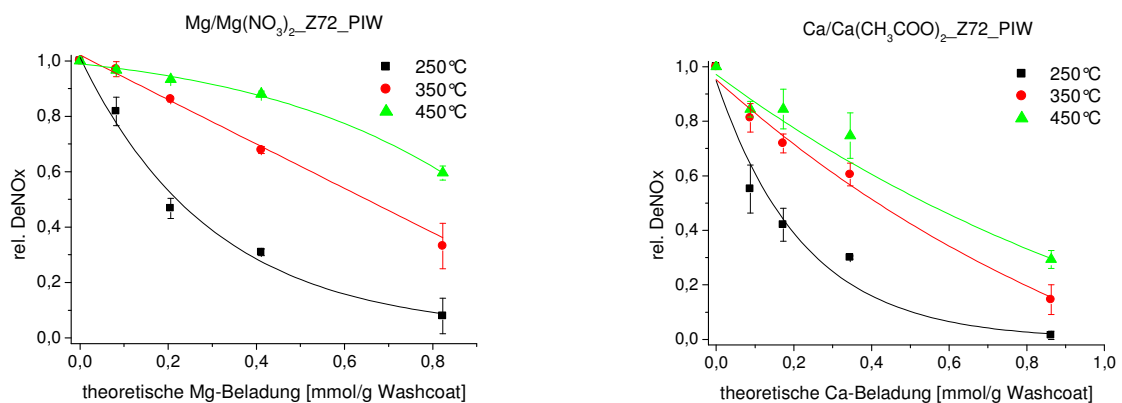


Abb. 54: Vergiftung durch Imprägnierung; relative DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der Mg- bzw. Ca-Beladung. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

Die in Abbildung 54 gezeigten Standardabweichungen resultieren aus 2 Wiederholungsversuchen pro Temperatur. Hierbei wurde, wie im Fall der zuvor diskutierten Ergebnisse der Vergiftung durch Alkalimetalle, eine Bildung von N<sub>2</sub>O im Zuge der NH<sub>3</sub>-Oxidation nicht beobachtet.

Die Selektivitäten der durch Imprägnierung vergifteter Katalysatoren (Ca, Mg) bezüglich der Umsetzung von NO und NH<sub>3</sub> zu N<sub>2</sub> entsprechend der SCR-Reaktion sind nachfolgend gezeigt. Auf die Darstellung der Selektivitäten bei 250°C wurde aufgrund der geringen DeNOx-Aktivitäten (> 10%) verzichtet. Hierbei zeigten sich Einbußen in den Selektivitäten bei stark desaktivierten Katalysatoren, wobei die Vergiftungskomponenten die SCR-Reaktion in geringerem Ausmaß als die NH<sub>3</sub>-Oxidation beeinflussen. Dieser Unterschied ist überraschend, da beide Reaktionen eine Adsorption von Ammoniak an den aktiven Vanadiumzentren voraussetzen

[43, 44]. Allerdings sind die Unterschiede der Selektivitäten bei geringeren  $\text{NO}_x$ -Umsätzen vorsichtig zu betrachten, denn hier führen bereits geringe Abweichungen der  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NH}_3$ -Umsätze voneinander zu großen Diskrepanzen. Diesbezüglich ist der Unterschied bei moderaten Vergiftungen nicht mehr zu beobachten, wobei gleichzeitig die  $(\text{NO} \rightarrow \text{N}_2)$ - bzw. die  $(\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2)$ -Selektivitäten der Referenzen von 99 % bzw. 100 % (nahezu) erreicht werden.

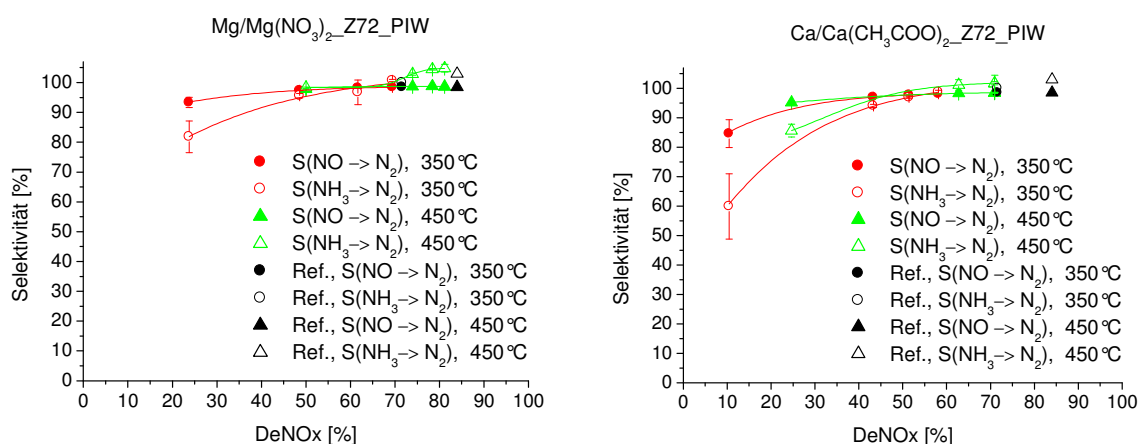


Abb. 55: Vergiftung durch Imprägnierung;  $(\text{NO} \rightarrow \text{N}_2)$ - bzw.  $(\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2)$ -Selektivitäten Mg- bzw. Ca- vergifteter Katalysatoren sowie der Referenzen in Abhängigkeit der DeNOx-Aktivität. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm  $\text{NH}_3$ , 1000 vppm CO, 5 Vol%  $\text{CO}_2$ , 5 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ , 8 Vol%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ ; GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

Die Vergiftungswirkung der Alkalimetalle wird, wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, auf die drastische Herabsetzung der Ammoniak-speicherfähigkeit bzw. der Ammoniakadsorptionskonstante zurückgeführt. Neben der Blockierung der Aktivzentren, die entscheidend für die SCR-Reaktion sind, werden die brønstedaciden OH-Gruppen durch die Gifte stabilisiert, wodurch eine Protonenabspaltung erschwert ist [97]. Diese Vergiftungsmechanismen sind bei den Erdalkalimetallen ebenfalls vorstellbar, eine Beeinflussung der Elektronendichte des Sauerstoffatoms, das an ein Vanadiumatom gebunden ist, eines durch Ca vergifteten Katalysator ist bereits nachgewiesen [98]. Die Vergiftung durch Mg ist im Vergleich zu Ca, das aufgrund seiner geringeren Elektronegativität die brønstedaciden OH-Gruppen stabilisiert, somit deutlich schwächer ausgeprägt. Die Aufbringung von Ca führt zu einer verringerten Acidität der Säurezentren, wodurch

eine  $\text{NH}_3$ -Adsorption inhibiert bzw. erschwert wird. Dies stellt allerdings den ersten und entscheidenden Schritt im Reaktionsmechanismus dar [42, 47, 50].

Eine Verringerung der Acidität der vergifteten Katalysatoren, insbesondere durch Ca, konnte mittels  $\text{NH}_3$ -TPD- sowie DRIFTS-Experimenten demonstriert werden. Hierbei wurde pulverförmiges Katalysatormaterial (cordieritfrei) mit einer Giftbeladung von 0,3 mmol Gift/g Washcoat eingesetzt. Im Zuge der  $\text{NH}_3$ -TPD-Untersuchungen wurde bei der Vergiftung durch Ca eine geringere desorbierte  $\text{NH}_3$ -Menge ersichtlich, die zu 1,5 mL/g bestimmt wurde; der unvergiftete Katalysator wies eine gespeicherte  $\text{NH}_3$ -Menge von 1,9 mL/g auf. Eine Mg-Vergiftung führte hingegen zu einer  $\text{NH}_3$ -Speicherung von 2,2 mL/g.

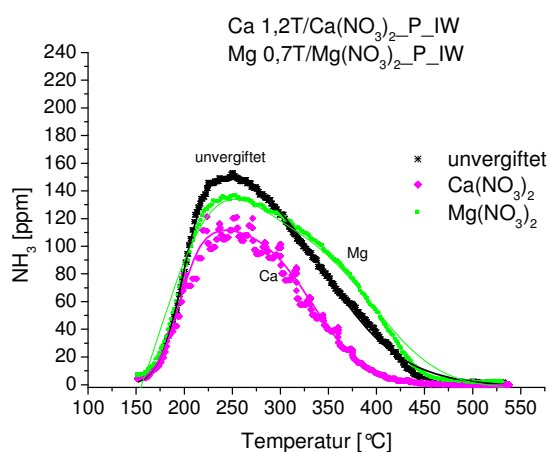


Abb. 56:  $\text{NH}_3$ -TPD-Kurven Ca- und Mg-vergifteter sowie eines frischen Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur;  $\text{NH}_3$ -Adsorptionstemperatur: 50 °C, Heizrate: 10 K/min.

Die ermittelten gespeicherten  $\text{NH}_3$ -Mengen stimmen mit den oben vorgestellten Aktivitätsverläufen der durch Imprägnierung vergifteten Katalysatoren gut überein. Die Aufbringung von Ca resultierte in einer starken Desaktivierung, ein relativer Aktivitätsabfall von 32% bei einer Ca-Konzentration von 0,3 mmol Ca/g Washcoat wurde bei 450 °C ersichtlich; bei einer Temperatur von 250 °C war der Aktivitätsabfall hingegen enorm (250 °C: 75%). Diese starke Vergiftung bei niedrigeren Temperaturen resultierte aus der Verlangsamung der Kinetik, die der Vergiftung somit nicht entgegenwirken konnte. Bei der Vergiftung durch Mg wurde hingegen ein relativ geringer Aktivitätsabfall bei 450 °C von lediglich 8 % beobachtet.

DRIFTS-Experimente konnten die zuvor diskutierten Ergebnisse der verminderten  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit der Katalysatoren bestätigen. Die Untersuchungen erfolgten hierbei in einem Wellenbereich von  $1200\text{ cm}^{-1}$  bis  $3800\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden bei  $1425\text{ cm}^{-1}$  und  $1670\text{ cm}^{-1}$  können auf die antisymmetrische bzw. symmetrische Deformationsschwingung von auf Brønstedtsäurezentren adsorbierter  $\text{NH}_4^+$ -Spezies zurückgeführt werden [98]. Die Bande bei  $1605\text{ cm}^{-1}$  kann hingegen adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Spezies an Lewisäurezentren zugeordnet werden. Der Bereich zwischen  $2200\text{ cm}^{-1}$  und  $1900\text{ cm}^{-1}$  ist für die erste Obertonbande ( $\text{V}=\text{O}$ ) charakteristisch [98], der Bereich zwischen  $2400\text{ cm}^{-1}$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$  resultiert dagegen aus der Streckschwingung schwach gebundener  $\text{NH}_3$ -Spezies [98]. Die Bande bei  $3674\text{ cm}^{-1}$  kann der Schwingung der Hydroxylgruppen auf  $\text{TiO}_2$  zugeordnet werden [100].

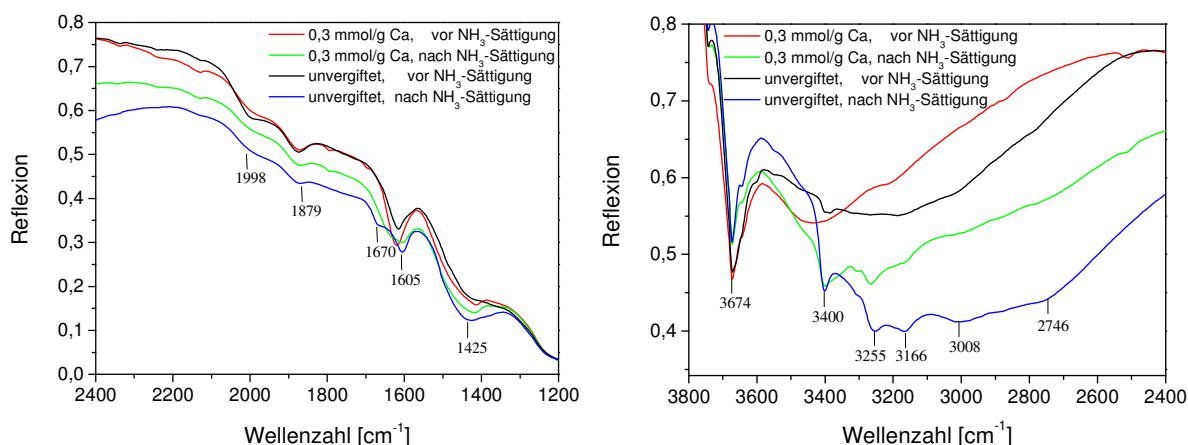


Abb. 57: DRIFTS-Spektren eines unvergifteten sowie eines mit Ca vergifteten Katalysators ( $\text{Ca } 1,2\text{T}/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-P-IW}$ ) bei  $50^\circ\text{C}$  vor und nach der  $\text{NH}_3$ -Sättigung.

Die Abnahme der Obertonbande nach der  $\text{NH}_3$ -Sättigung ist auf die Reduktion der  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ -Spezies zu  $\text{V}^{4+}\text{-OH}$  im Zuge der Wechselwirkung mit den an Brønstedtsäurezentren adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Spezies zurückzuführen [47]. Dabei ist die Verringerung der Obertonschwingung nach der  $\text{NH}_3$ -Sättigung bei dem Ca-vergifteten Katalysator weniger stark infolge einer geringeren  $\text{NH}_3$ -Adsorption und damit einhergehend einer geringeren Reduktion der  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ -Spezies ausgeprägt. Des Weiteren zeigt der Vergleich der Bandenintensitäten des unvergifteten mit den Bandenintensitäten des Ca-vergifteten Katalysators eine deutliche Abnahme im letzten Fall [98], die insbesondere bei der Adsorption der  $\text{NH}_3$ -Spezies an Brønstedtsäurezentren ersichtlich wird; eine Inhibierung der  $\text{NH}_3$ -Adsorption durch Ca liegt somit vor. Zusätzlich erlauben die DRIFTS-Experimente die Untersuchung

der Stabilität der adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Spezies im Temperaturbereich zwischen 50 und 296 °C. Es zeigte sich mit steigender Temperatur eine vermehrte Desorption des Ammoniaks von der Katalysatoroberfläche. Darüber hinaus wurde eine relativ höhere von Brønstedsäurezentren desorbierte  $\text{NH}_3$ -Menge bei einer Wellenzahl von  $1425\text{ cm}^{-1}$  und  $1670\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu der von Lewissäurezentren desorbierte  $\text{NH}_3$ -Menge bei  $1605\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich. Eine höhere thermische Stabilität der an den Lewissäurezentren koordinierter  $\text{NH}_3$ -Spezies ist bekannt [39, 40].

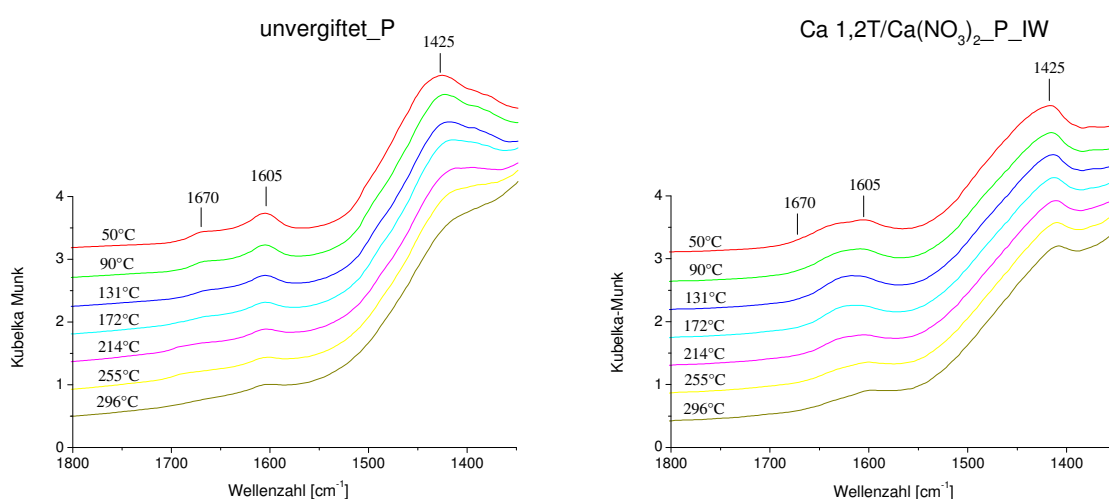


Abb. 58: Ausschnitte der DRIFTS-Spektren eines unvergifteten und des Ca-vergifteten Katalysators im Temperaturbereich von 50 bis 296 °C.

Die Vergiftung des auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  basierenden Katalysators wurde im Fall der Ca-Komponente neben der Aufbringung durch Tränkung zusätzlich mit einem aus einer Ca-Nitratlösung generierten Aerosols durchgeführt. Auf ein entsprechend durchgeführtes Experiment mit einem Mg-haltigen Aerosol wurde aufgrund der geringen desaktivierenden Wirkung, die im Fall der Vergiftung durch Imprägnierung beobachtet wurde, verzichtet.

Bei der Vergiftung mittels eines Aerosols erfolgte ein molarer Ca-Durchsatz von 3 mmol. Nach einer Vergiftungszeit von 50 h wies der Katalysator eine Ca-Konzentration von 0,26 Ma.%, bezogen auf den Washcoat, auf. Dies entspricht einer aufgenommenen Giftmenge von lediglich 3%, unter Berücksichtigung des Ca-Gehaltes des unvergifteten Katalysators. Trotz der geringen Menge an Ca wurde eine schwache Katalysatordesaktivierung, wie in Abbildung 59 gezeigt, ersichtlich.

Diese außerordentlich geringe auf dem Katalysator gefundene Ca-Konzentration ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf wenige große Ca-Partikel, die aufgrund der hohen Tendenz des Aerosols zur Agglomeration gebildet werden, zurückzuführen, deren Diffusion in den Washcoat somit erschwert ist. Ein Gemisch aus Kalziumoxid und Kalziumnitrit musste nach der Aerosolvergiftung am Katalysatoreingang entfernt werden. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass für die Bestimmung der Giftkonzentration 4 unterschiedliche Bereiche des Katalysators ausgewählt wurden. Hierbei wurde der Eintrittsbereich, der vermutlich höhere Ca-Mengen aufwies, nicht berücksichtigt (siehe Kapitel 4.7.1).

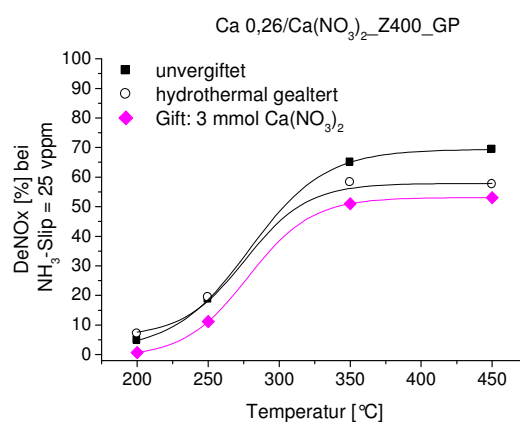


Abb. 59: Vergiftung durch Aerosol; DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>-Slip = 25 vppm; GHSV = 50000/h.

Dieser Katalysator wies somit auch keine Veränderungen der Katalysatoroberfläche und des Porendurchmessers bzw. -volumens auf, die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorptionsuntersuchungen sind in Tabelle 7 aufgelistet. Diese sind erst bei hohen Ca-Gehalten zu erwarten, die zur Abnahme der Oberfläche und zur Porenblockierung führen würden.

Tab. 7: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorptionsuntersuchungen.

Katalysator	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	mittl. Porendurchmesser [nm]
hydrothermal_Z400	34	0,13	15
Ca0,26/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	31	0,13	16

Der geringe Ca-Gehalt im Washcoat des aerosolvergifteten Katalysators und damit einhergehend kein wesentlicher Einfluss auf die  $N_2$ -Physisorptionsuntersuchungen wurde zusätzlich mittels eines Ca-Mappings ersichtlich, wobei das Ca als weiße Punkte in Abb. 60 (rechts) dargestellt ist.

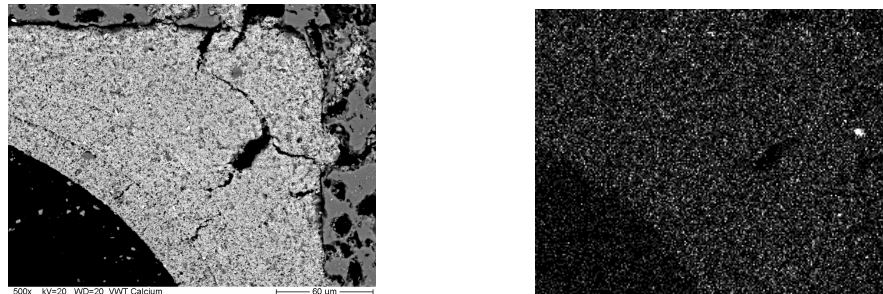


Abb. 60: Ausschnitt einer Ecke eines Katalysatorkanals (links); EDX-Mapping eines Ca-vergifteten Katalysators in Hinblick auf die Ca-Verteilung (rechts); Vergrößerung = 500x, kV = 20.

Die moderate Katalysatordesaktivierung durch ein Ca-haltiges Aerosol ist einhergehend mit einer geringeren  $NH_3$ -Speicherfähigkeit des vergifteten Katalysators im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 350 °C im Vergleich zum unvergifteten Katalysator (Abb. 61) und damit konsistent mit einem geringeren  $NH_3$ -Bedeckungsgrad  $\Phi$  der Katalysatoroberfläche. Der  $NH_3$ -Bedeckungsgrad  $\Phi$  definiert sich dabei über das Verhältnis der Anzahl der durch Adsorption belegten zur Zahl der freien aktiven Oberflächenplätze. Die geringere  $NH_3$ -Speicherfähigkeit wird auf die Blockierung der Aktivzentren durch Ca, die entscheidend für die SCR-Reaktion sind, zurückgeführt. Gleichzeitig wird eine Verringerung der vom Katalysator adsorbierten  $NH_3$ -Menge mit ansteigender Temperatur beobachtet, die auf eine geringere thermische Stabilität der adsorbierten Spezies zurückgeführt wird. Die geringere  $NH_3$ -Oberflächenbedeckung führte wiederum dazu, dass bei identischen DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten des Ca<sub>0,26</sub>/Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\_Z400\_GP- sowie des unvergifteten Katalysators leicht höhere  $NH_3$ -Emissionen im Fall des Ca-haltigen Katalysators ersichtlich wurden (Abb. 62). Dabei weist die im Reaktionsgas vorhandene  $NH_3$ -Konzentration neben der Temperatur einen Einfluss auf den  $NH_3$ -Bedeckungsgrad  $\Phi$  auf. Letzterer nimmt mit geringer werdender  $NH_3$ -Konzentration im Eduktgas (kleine  $\alpha$ ) ab, woraus abnehmende Aktivitäten resultieren.

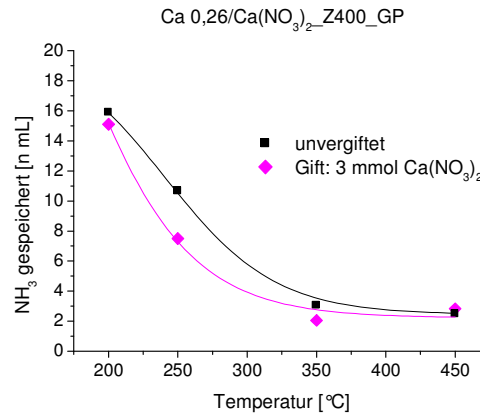


Abb. 61: Vergiftung durch Aerosol; gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge des mit Ca vergifteten sowie eines unvergifteten Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1200 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, GHSV = 50000/h.

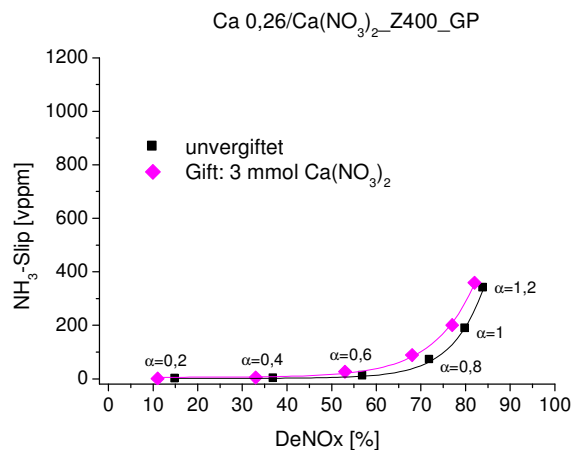


Abb. 62: Vergiftung durch Aerosol; NH<sub>3</sub>-Slip des mit Ca vergifteten sowie eines unvergifteten Katalysators in Abhängigkeit der DeNOx-Aktivität. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> = 200-1200 vppm; T = 350 °C, GHSV = 50000/h.

Neben der Inhibierung der NH<sub>3</sub>-Adsorption und einer damit verbundenen Verringerung der Acidität der Katalysatoroberfläche spielen die Redox Eigenschaften des Katalysators eine Rolle. Gemäß des Katalysezyklus von Topsøe et al. [47] wird V<sup>5+</sup>=O zu V<sup>4+</sup>-OH bei der Aktivierung der adsorbierten NH<sub>3</sub>-Spezies reduziert. Die reduzierte Spezies muss im Laufe des Katalysezyklus immer wieder in den ursprünglichen Oxidationszustand überführt werden, damit sie erneut in die Reaktion



eingreifen kann. Unter SCR-Bedingungen liegen die V-Zentren vorwiegend und in ausreichender Zahl in der oxidierten V(V)-Form vor.

Die Untersuchung des Redoxzustandes des Katalysators konnte mittels EPR-Spektroskopie realisiert werden. Hierbei können allerdings lediglich die V(IV)-Spezies nachgewiesen werden, denn diese besitzen ein ungepaartes Elektron ( $d^1$ ); die V(V)-Spezies weisen keine d-Elektronen auf und sind somit EPR-inaktiv. Die EPR-Spektren eines unvergifteten sowie eines Ca-vergifteten Katalysators (pulverförmig, cordieritfrei) sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

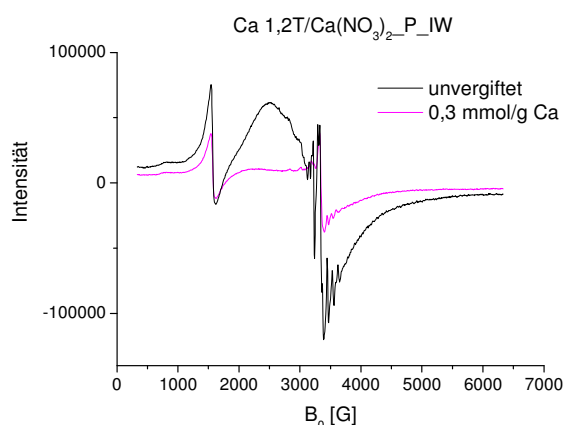


Abb. 63: EPR-Spektrum eines unvergifteten sowie eines Ca-vergifteten Katalysators.

Das breite Signal des unvergifteten Katalysators resultierte aus einer Überlagerung eines  $\text{Fe}^{3+}$ -Signals. Der direkte Vergleich der Intensitäten konnte an dieser Stelle aufgrund unterschiedlicher Probenmengen nicht gezogen werden. Ein Spincounting gegen MnO erlaubte allerdings die Berechnung der vorhandenen  $\text{V}^{4+}$ -Konzentrationen in den Proben. Der Anteil der Vanadiumspezies des unvergifteten Katalysators wurde zu 0,014 Ma.% bestimmt. Die Vergiftung durch Ca führte zu einer  $\text{V}^{4+}$ -Konzentration von 0,019 Ma.%. Diese geringfügige Zunahme der inaktiven  $\text{V}^{4+}$ -Spezies kann vermutlich auf eine Wechselwirkung der V-Spezies mit dem Katalysatorgift Ca zurückgeführt werden, das eine Oxidation der reduzierten Vanadiumspezies zu  $\text{V}^{5+}$  verhindert. Auf diese Weise bleibt das Vanadium, das vor der thermischen Behandlung nach der Imprägnierungsprozedur mittels einer Ca-Nitratlösung bereits in reduzierter Form vorlag, unverändert. Beim Vorliegen von höheren Ca-Konzentrationen könnten möglicherweise deutliche  $\text{V}^{4+}$ -Konzentrationsänderungen vorliegen, was veränderte Redoxeigenschaften des Katalysators zur

Folge hätte. In diesem Fall sind die Veränderungen sehr gering bzw. liegen im Bereich der Messgenauigkeit des EPR-Spektrometers ( $\pm 20\%$ ) [124].

Sowohl die Vergiftung durch Tränkung als auch die Überleitung der Aerosole führten zu einer Abnahme der Katalysatorperformance, wie bereits gezeigt. Um die Desaktivierungsstärke beider Vergiftungsarten miteinander zu vergleichen, wurde die Aktivität des  $\text{Ca}_{0,26}/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Z400\_GP}$ -Katalysators bei  $\alpha = 1$  bestimmt und mit den Ergebnissen, in der Hochdurchsatzapparatur bei  $\alpha = 1$  erhalten, in Abbildung 64 verglichen. Die Aktivitäten des aerosolvergifteten Katalysators, mit umgerechneten Ca-Gehalten in mmol/g Washcoat, sind hierbei lila markiert. Der Vergleich erfolgt an dieser Stelle nur bei Temperaturen von 250 °C und 450 °C. Bei diesen Temperaturen wiesen die unvergifteten Katalysatorsegmente mit einer Zelldichte von 72 cpsi bzw. 400 cpsi, die für Vergiftungsexperimente durch Imprägnierung bzw. durch Aerosole eingesetzt wurden, vergleichbare Aktivitäten auf.

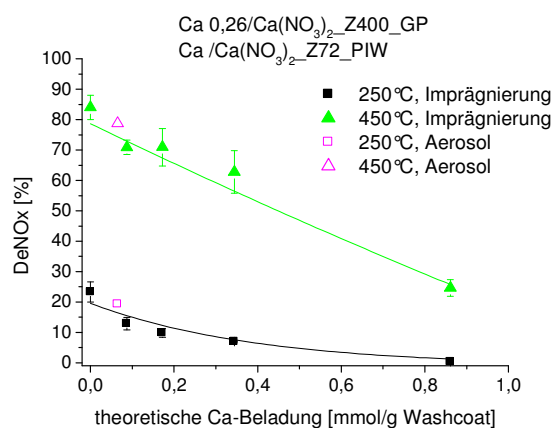


Abb. 64: Vergiftung durch Imprägnierung und Aerosol; DeNOx-Aktivität Ca-vergifteter Katalysatoren in Abhängigkeit der theoretischen Ca-Beladung.

Beide Arten der Giftaufbringung zeigten vergleichbare Effekte des Kalziums. Diese führten zu einer schwachen Katalysatordesaktivierung bei einer Ca-Konzentration von 0,06 mmol/g Washcoat bzw. 0,26 Ma. %.

#### 5.4.5 Vergleich der Vergiftungswirkung der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle

Wie bereits in den beiden zuvor behandelten Kapiteln zur Desaktivierung der Katalysatoren durch Alkali- und Erdalkalimetalle gezeigt, wirken diese Komponenten als starke Gifte. In diesem Kapitel werden die Giftwirkungen dieser Metalle miteinander verglichen, wobei zwischen der Vergiftung durch Imprägnierung bzw. aus der Gasphase unterschieden wird.

Beide Vergiftungsarten zeigen eine deutlich stärkere Desaktivierungswirkung der Alkalimetalle im Vergleich zu den Erdalkalimetallen auf. Der Vergleich der imprägnierten Katalysatoren ist in Abbildung 65 bei 350 °C mit der Auftragung der relativen DeNO<sub>x</sub>-Aktivität gegen die entsprechende theoretische Washcoatbeladung dargestellt. Bei der Vergiftung durch Aerosole erfolgt dies hingegen bei der Auftragung der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität bei einem NH<sub>3</sub>-Slip von 25 vppm in Abhängigkeit der Temperatur beim Durchsatz identischer molarer Giftmengen sowie vergleichbarer auf den Katalysator nachgewiesenen Giftkonzentrationen. Die deutlichen Unterschiede der Giftwirkung von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen können vor allem auf die verminderte Fähigkeit der vergifteten Katalysatoren, NH<sub>3</sub> zu speichern, zurückgeführt werden. Diese nimmt in der Reihenfolge Mg > Ca > Na > K ab. Dies konnte mittels NH<sub>3</sub>-TPD-Experimenten in den jeweiligen Kapiteln (5.4.3 und 5.4.4) gezeigt werden.

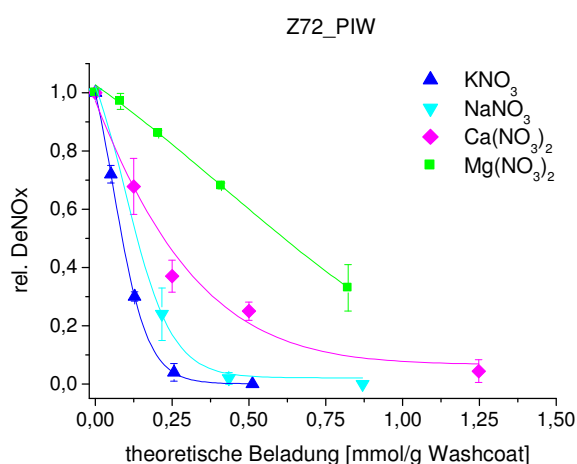


Abb. 65: Vergiftung durch Imprägnierung; relative DeNO<sub>x</sub>-Aktivität in Abhängigkeit der Ca-, Mg-, K- und Na-Beladung. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; T = 350 °C, GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

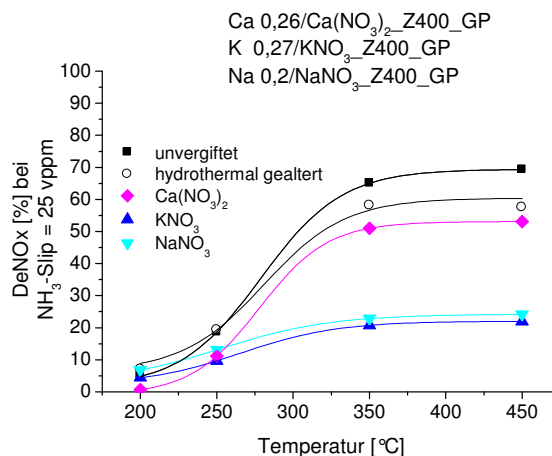


Abb. 66: Vergiftung durch Aerosole; DeNOx-Aktivität Ca-, K- und Na-vergifteter sowie unvergifteter Katalysatoren in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>-Slip = 25 vppm; GHSV = 50000/h.

#### 5.4.6 Vergiftung durch Zink

Die Vergiftung durch Imprägnierung mittels einer Zn-Nitratlösung resultierte, wie im Fall der Erdalkalimetalle, ebenfalls in starker Katalysatordesaktivierung (Abb. 67). Zink weist als Katalysatorgift eine hohe Relevanz auf, denn es wird als ein Additiv des Schmieröls, als ZDDP (Zinkdialkyldithiophosphat), durch das katalytische Abgasnachbehandlungssystem durchgesetzt. Die Vergiftungswirkung nimmt hierbei mit steigender Temperatur ab. Denkbar ist bei einer Temperatur von 250°C gegenüber 350°C und 450°C eine langsamere Kinetik, die in Kombination mit der hohen Katalysatorgiftkombination in einer starken Vergiftung resultiert. Dabei zeigte sich eine schwächere Aktivitätsabnahme des Katalysators im Vergleich zu der Vergiftungswirkung des Kalziums. Vorstellbar ist ebenfalls eine Beeinflussung der brønstedaciden OH-Gruppen bei der Vergiftung durch Zink. Im Vergleich zu Zink weist Kalzium eine geringere Elektronegativität auf, wodurch die brønstedaciden OH-Gruppen stabilisiert werden und eine NH<sub>3</sub>-Adsorption somit erschwert ist.

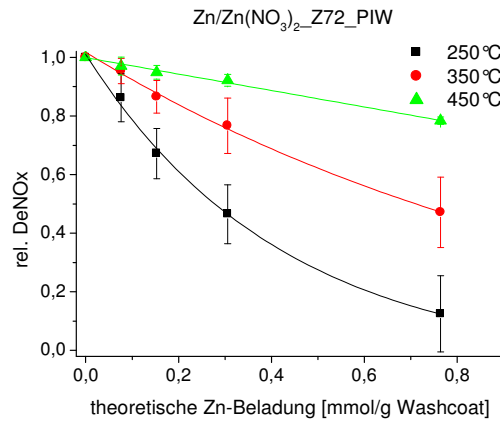


Abb. 67: Vergiftung durch Imprägnierung; relative DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der Zn-Beladung. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

Die Selektivitäten bezüglich der Umsetzung von NO und NH<sub>3</sub> zu N<sub>2</sub> des Zn-vergifteten Katalysators, in Abbildung 68 dargestellt, zeigen wie im Fall der Erdalkalimetallen einen geringeren Einfluss des Giftes auf die SCR-Reaktion. Eine Abnahme der Selektivität der Umsetzung von NH<sub>3</sub> zu N<sub>2</sub> im Zuge der SCR-Reaktion wurde lediglich bei geringen Umsätzen bei einer Temperatur von 350 °C beobachtet. Mit zunehmendem NO<sub>x</sub>-Umsatz, hervorgerufen durch geringe Giftkonzentrationen oder durch höhere Temperaturen, werden die (NO→N<sub>2</sub>)- bzw. die (NH<sub>3</sub>→N<sub>2</sub>)-Selektivitäten der Referenzen von 99 bzw. 100% erreicht. Auf die Darstellung der Selektivitäten bei 250 °C wurde aufgrund der geringen DeNOx-Aktivitäten (> 10%) verzichtet.

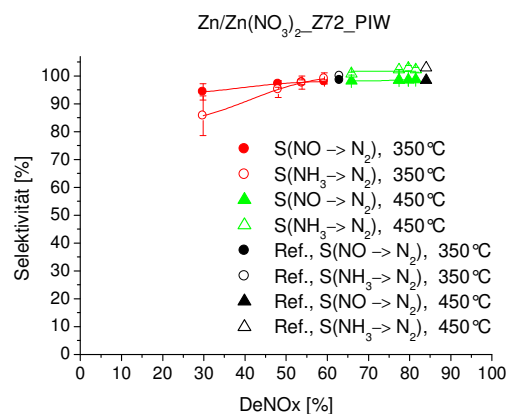


Abb. 68: Vergiftung durch Imprägnierung; (NO→N<sub>2</sub>)- bzw. (NH<sub>3</sub>→N<sub>2</sub>)-Selektivitäten Zn-vergifteter Katalysatoren sowie der Referenzen in Abhängigkeit der DeNOx-Aktivität. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

Die in Abbildung 67 und 68 gezeigten Standardabweichungen resultieren dabei aus 6 Wiederholungsversuchen. Diese ergaben sich aus 3 getesteten Monolithen, die jeweils eine Giftkombination doppelt aufgrund des Präparationsmusters aufwiesen. Die Mittelungen der Messwerte bei 450 °C erfolgten lediglich über 2 Wiederholungsversuche.

Die Vergiftung des Katalysators durch ein aus einer Zn-Nitratlösung generiertes Aerosol resultierte, wie im Fall der Imprägnierung, ebenfalls in einer deutlichen Desaktivierung (Abb. 69). Hierbei erfolgte ein molarer Zn-Durchsatz von 5 mmol, was einer Zn-Menge von 327 mg entspricht. Gemäß der Röntgenfluoreszenzanalyse wies der vergiftete Katalysator lediglich einen Zn-Gehalt von 0,05 Ma.% in Bezug auf den Washcoat auf. Dies scheint zunächst sehr unrealistisch infolge der gemessenen erheblichen Aktivitätsabnahme des vergifteten Katalysators (die Ursache der Desaktivierung wird zum späteren Zeitpunkt geklärt). Eine schlechte Anhaftung der ZnO-Partikel, die sich im Zuge der Aerosolvergiftung auf der Katalysatoroberfläche abscheiden sollten, stellt eine mögliche Erklärung für die geringe Zn-Konzentration des Katalysators dar.

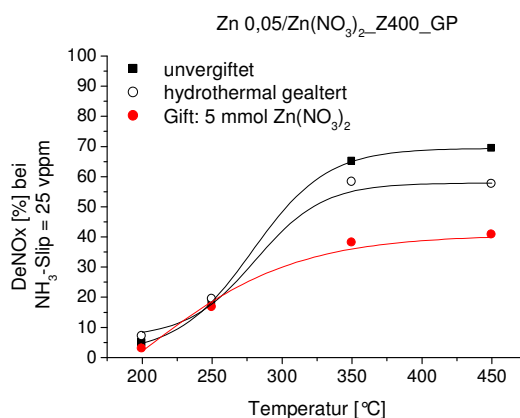


Abb. 69: Vergiftung durch Aerosol; DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>-Slip = 25 vppm; GHSV = 50000/h.

Der Abfall des NO<sub>x</sub>-Umsatzes des vergifteten Katalysators wurde auf eine verringerte Ammoniak-speicherfähigkeit bzw. auf einen geringeren NH<sub>3</sub>-Bedeckungsgrad des Katalysators zurückgeführt, die in Abbildung 70 deutlich wird. Dies führte wiederum bei identischen α-Werten zu höheren NH<sub>3</sub>-Emissionen bei verringerter DeNOx-Aktivität im Vergleich zum unvergifteten Katalysator.

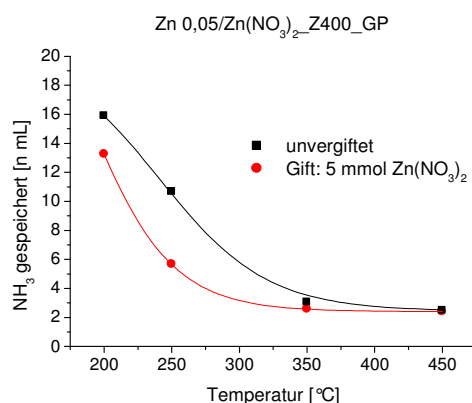


Abb. 70: Vergiftung durch Aerosol; gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge des mit Zn vergifteten sowie eines unvergifteten Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1200 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, GHSV = 50000/h.

Die Ammoniakspeicherfähigkeit eines pulverförmigen Zn-vergifteten Katalysators wurde mittels NH<sub>3</sub>-TPD-Experimenten genauer untersucht und in Hinblick auf die gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge des aerosolvergifteten Katalysators diskutiert. Im Fall des pulverförmigen mit 0,3 mmol Zn/g Katalysator imprägnierten Katalysators konnte keine verminderte Ammoniakspeicherfähigkeit beobachtet werden. Stattdessen wurde eine deutlich höhere gespeicherte NH<sub>3</sub>-Menge im Vergleich zum unvergifteten Katalysator ersichtlich, die Desorptionskurve verschiebt sich zu höheren Temperaturen und weist einen breiteren Verlauf auf (Abb. 71). Die desorbierte NH<sub>3</sub>-Menge des Zn-haltigen Katalysators wurde über die Integration der Ammoniakdesorptionskurve zu 2,6 mL/g bestimmt und ist deutlich größer als die eines unvergifteten Katalysators (1,9 mL/g).

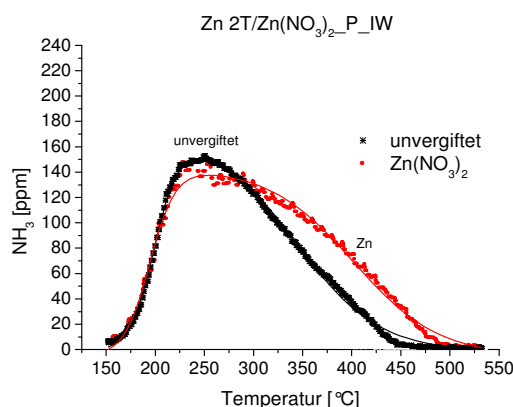


Abb. 71: NH<sub>3</sub>-TPD-Kurven eines Zn-vergifteten sowie eines frischen Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur; NH<sub>3</sub>-Adsorptionstemperatur: 50 °C, Heizrate: 10 K/min.

Eine mögliche Erklärung der deutlich erhöhten  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit im Zuge der  $\text{NH}_3$ -TPD-Experimente liefert die Bildung neuer Säurezentren durch die Vergiftung des Katalysators. Das bei der thermischen Nachbehandlung entstandene  $\text{ZnO}$  verfügt über Lewissäurezentren, die in der Lage sind,  $\text{NH}_3$  zu adsorbieren [125]. Allerdings steht der an  $\text{ZnO}$  gebundene Ammoniak für die SCR-Reaktion nicht zur Verfügung. Dies wird aufgrund der geringeren Aktivität des vergifteten Katalysators in Abbildung 72 ersichtlich.

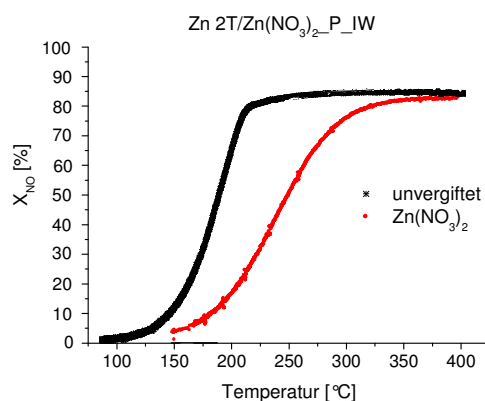


Abb. 72: NO-Umsatz eines Zn-vergifteten sowie eines frischen Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur; Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 860 vppm  $\text{NH}_3$ , 4 Vol%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ , 900 mL/min.

Unter SCR-Bedingungen wurde allerdings eine abnehmende  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit des aerosolvergifteten Katalysators im Vergleich zum entsprechend frischen Katalysator beobachtet, die jeweils durch eine  $\text{NH}_3$ -Titration bestimmt wurde (Abb. 70). Die Abnahme der  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit ist in diesem Fall auf den deutlich geringeren Zn-Gehalt des aerosolvergifteten Katalysators im Vergleich zum imprägnierten Katalysator, für die  $\text{NH}_3$ -TPD-Untersuchungen eingesetzt, zurückzuführen. Letzterer wies eine um die 40 fache größere Zn-Menge auf. Des Weiteren fand eine Konkurrenzadsorption des Wassers, das unter SCR-Bedingungen im Eduktgas, nicht allerdings bei den hier durchgeführten  $\text{NH}_3$ -TPD-Experimenten vorlag, bei der Testung aerosolvergifteter Katalysatoren statt. Das Wasser adsorbiert an diesen Lewissäurezentren, wodurch zusätzlich gebundene  $\text{NH}_3$ -Spezies an  $\text{ZnO}$  unter SCR-Bedingungen nicht existieren. [126] Allerdings führt diese Tatsache zu keinem weiteren negativen Einfluss auf die Katalysatorperformance, denn der an diesen Lewissäurezentren gebundene  $\text{NH}_3$  spielt bei der SCR-Reaktion keine Rolle, wie bereits in Abbildung 72 verdeutlicht.



Stattdessen führte die Existenz des Katalysatorgiftes zur veränderten Katalysatortextur des aerosolvergifteten Katalysators, wie  $N_2$ -Physisorptionsuntersuchungen zeigen. Hierbei zeigte sich eine Abnahme der BET-Oberfläche im Zuge der Blockierung kleiner Poren, wodurch ein höherer mittlerer Porendurchmesser bestimmt wurde (Tabelle 8).

Tab. 8: Ergebnisse der  $N_2$ -Physisorptionsuntersuchungen.

Katalysator	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	mittl. Porendurchmesser [nm]
hydrothermal_Z400	34	0,13	15
Zn <sub>0,05</sub> /Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	26	0,14	21

Das Katalysatorgift lag hierbei als ZnO, aber auch als Zinkvanadat  $ZnV_2O_6$  vor, wie das Phasendiagramm des  $V_2O_5$ -ZnO-Systems in Abbildung 73 zeigt [127]. Bei einer Temperatur von 500°C, wie sie auch bei der Aerosolvergiftung vorherrscht, liegt bei einem Überschuss an  $V_2O_5$  auch die Komponente  $ZnV_2O_6$  im System vor. Diese Tatsache ist konsistent mit der geringeren Katalysatoroberfläche und der Porenblockierung, die durch die Reaktion/Verbindung des Giftes mit einem Bestandteil des Katalysators hervorgerufen wird. Hierbei ist vermutlich der geringe Zn-Gehalt bereits ausreichend, um die Katalysatortextur in einem bedeutenden Ausmaß infolge der Reaktion mit einer Katalysatorkomponente zu beeinflussen und somit die Katalysatoraktivität herabzusetzen.

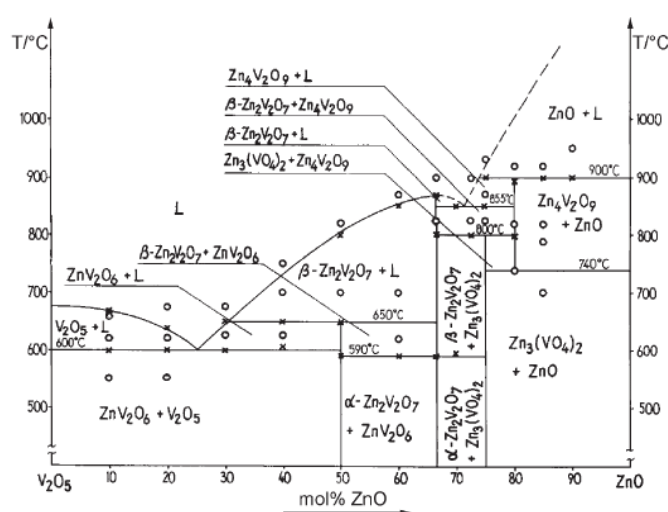


Abb. 73: Phasendiagramm des  $V_2O_5$ -ZnO-Systems [127].

Mittels XRD-Messungen des  $\text{Zn}_2\text{T}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{P\_IW}$ -Katalysators, der für die  $\text{NH}_3$ -TPD-Experimente eingesetzt wurde, konnte zwar kein kristallines  $\text{ZnO}$  sowie  $\text{ZnV}_2\text{O}_6$  nachgewiesen werden. Das Pulverdiffraktogramm zeigt, wie im Fall der Vergiftung durch Kalium, ebenfalls lediglich Signale, die dem Träger  $\text{TiO}_2$  in der Anatasmodifikation zugeordnet werden können (Abb. 74). Allerdings können fein verteiltes, auf der Oberfläche vorliegendes oder amorphes  $\text{ZnO}$ , das für die erhöhte  $\text{NH}_3$ -Speicherrate verantwortlich ist, sowie amorphes  $\text{ZnV}_2\text{O}_6$  nicht ausgeschlossen werden.

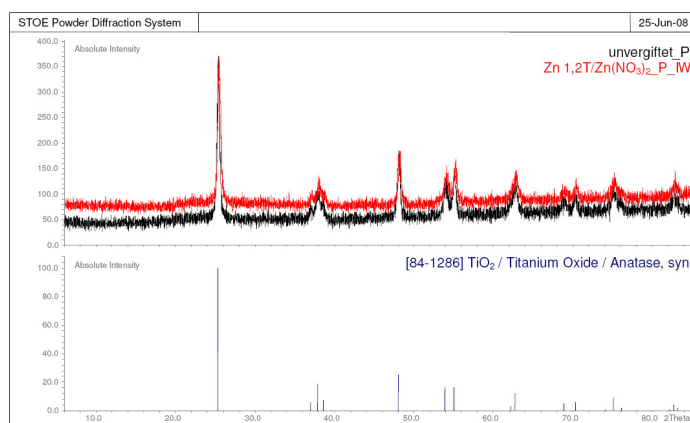


Abb. 74: Pulverdiffraktogramm des unvergifteten und eines Zn-vergifteten Katalysators ( $\text{Zn}_2\text{T}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{P\_IW}$ ) sowie die Reflexe des  $\text{TiO}_2$  (Anatas) gemäß der Datenbank.

Neben der Vergiftungswirkung des Zinks durch Herabsetzung der spezifischen Katalysatoroberfläche weist das Katalysatorgift Zn einen Einfluss auf die Redoxeigenschaften des Katalysators auf, wie die Untersuchungen mittels EPR-Spektroskopie zeigten. Die Aufbringung des Zinks führte zu einer Erhöhung der  $\text{V}^{4+}$ -Konzentration von 0,014 Ma.%,  $\text{V}^{4+}$ -Konzentration des unvergifteten Katalysators, auf 0,025 Ma.%. Die nach der Vergiftungsprozedur mit Zn vorliegenden  $\text{V}^{4+}$ -Spezies konnten während der sich anschließenden thermischen Behandlung durch Wechselwirkungen mit Zn womöglich nicht oxidiert werden. Der Anstieg des  $\text{V}^{4+}$ -Gehaltes und insbesondere die Wechselwirkung bzw. die Unterdrückung der Rückoxidation könnten eine Ursache für die Katalysatordeaktivierung sein (beim Vorliegen hoher Zn-Konzentrationen). In diesem Fall ist die  $\text{V}^{4+}$ -Konzentrationsänderung vermutlich zu gering. Gemäß des Katalysezyklus von Topsøe et al. [47] wird  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  zu  $\text{V}^{4+}-\text{OH}$  bei der Aktivierung der adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Spezies reduziert. Die reduzierte Spezies muss im Laufe des Katalysezyklus immer wieder in den

ursprünglichen Oxidationszustand überführt werden, damit sie erneut in die Reaktion eingreifen kann. Die folgende Abbildung zeigt das EPR-Spektrum des unvergifteten und des Zn-beladenen Katalysators. Das breite Signal des unvergifteten Katalysators bei ca. 2500 G resultiert aus einer Überlagerung eines  $\text{Fe}^{3+}$ -Signals.

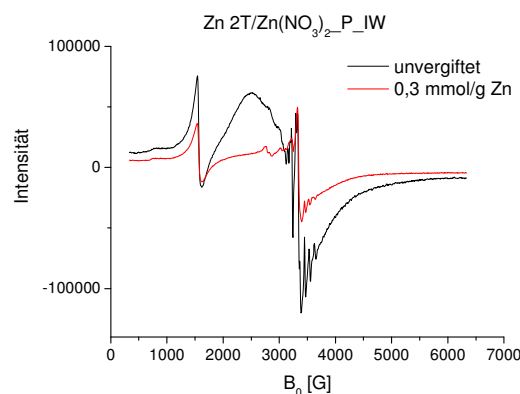


Abb. 75: EPR-Spektrum eines unvergifteten sowie eines mit Zn vergifteten Katalysators.

#### 5.4.7 Vergiftung durch Chrom und Kupfer

Die Untersuchung des Einflusses der Übergangsmetalle hat eine wichtige Relevanz, insofern diese Metalle im Zuge des Motorabriebs durch das katalytische Abgasnachbehandlungssystem durchgesetzt und dort abgeschieden werden können.

Die Experimente zur Untersuchung der Vergiftung durch Cr und Cu erfolgten zunächst durch Katalysatortränkung mittels unterschiedlich konzentrierten  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ - bzw.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen unter Anwendung eines Pipetierroboters. Hierbei führte die Aufbringung von Cr und Cu lediglich zur einer geringfügigen Desaktivierung der Katalysatoren (Abb. 76). Eine Aktivitätsabnahme wurde sowohl bei 350 °C als auch bei 450 °C ersichtlich. Auf eine Darstellung der Katalysatorperformance bei einer Temperatur von 250 °C wurde an dieser Stelle aufgrund der großen Fehler (relativ bis  $\pm 0,3$ ) verzichtet. Vermutlich reagiert der auf Vanadiumpentoxid basierende Katalysator besonders empfindlich auf bereits kleine Giftkonzentrationsschwankungen. Die stärkeren Einbußen in der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität mit zunehmender Temperatur sind auf die erhöhte Bildung von N<sub>2</sub>O zurückzuführen.

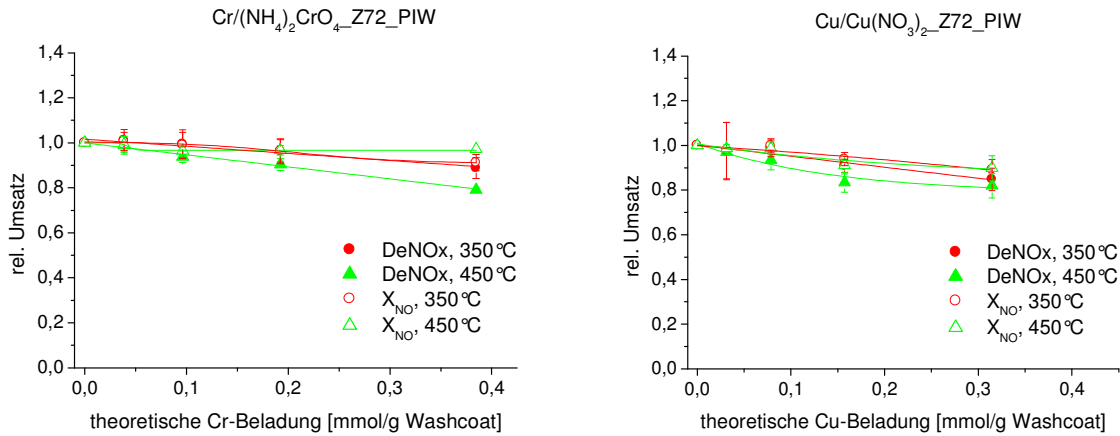


Abb. 76: Vergiftung durch Imprägnierung; relative DeNOx-Aktivität und NO-Umsätze in Abhängigkeit der Cr- bzw. Cu-Beladung bei 350°C und 450°C. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

Die erhöhte Bildung von Lachgas N<sub>2</sub>O zeigt sich deutlich in den folgenden Abbildungen. Hierbei wurden Selektivitäten bezüglich N<sub>2</sub>O von bis zu 20% bei der Vergiftung mit Cr bei 450°C beobachtet. Dies entspricht einer N<sub>2</sub>O-Menge von 140 ppm. Im Fall der Cu-vergifteter Katalysatoren wurden N<sub>2</sub>O-Selektivitäten von bis zu 10% bei 450°C erhalten, was einer gebildeten N<sub>2</sub>O-Menge von bis zu 65 ppm entspricht. Ein Vergleich der gebildeten N<sub>2</sub>O-Mengen mit der Literatur kann allerdings an dieser Stelle nicht erfolgen, denn die Vergiftung eines auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> basierenden Katalysators durch Cr oder Cu wurde bisher nicht untersucht.

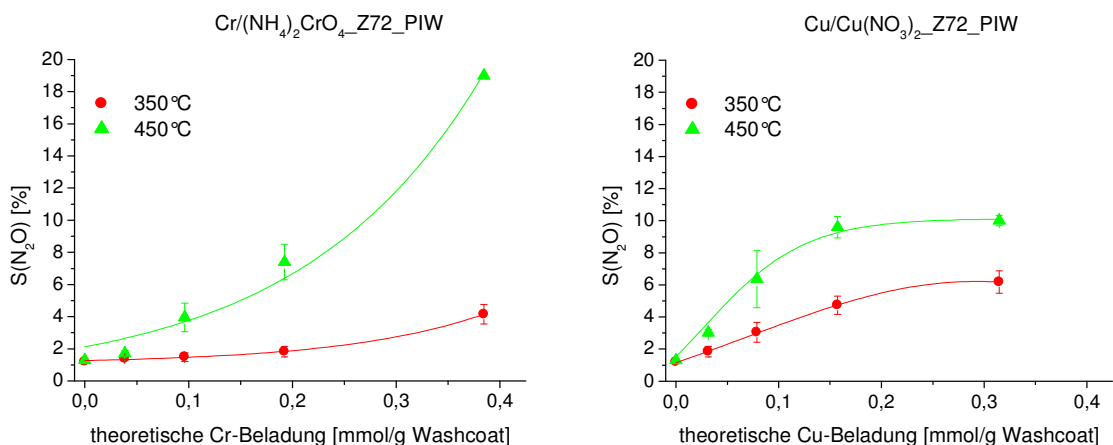


Abb. 77: Vergiftung durch Imprägnierung; N<sub>2</sub>O-Selektivität in Abhängigkeit der Cr- und Cu-Beladung bei 350°C und 450°C. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

Die Vergiftung aus der Gasphase bestätigte die relativ schwache Katalysatorvergiftung durch Imprägnierung, wie in Abbildung 78 verdeutlicht. Hierbei wurden Aerosole, generiert aus einer  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ - bzw.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, über die Katalysatoren geleitet. Nach einer Vergiftungszeit von 50 h adsorbierten die Katalysatoren 7 % bzw. 0,7 % der gesamten durchgesetzten molaren Giftmenge und wiesen eine Giftkonzentration von 0,37 Ma.% Cr bzw. 0,04 Ma.% Cu in Bezug auf den Washcoat des Katalysators auf. Diese drastischen Unterschiede in der Anhaftung der Cr- bzw. Cu-Partikel des Aerosolstroms bei identischer Vergiftungszeit und Temperatur konnten allerdings bisher nicht erklärt werden.

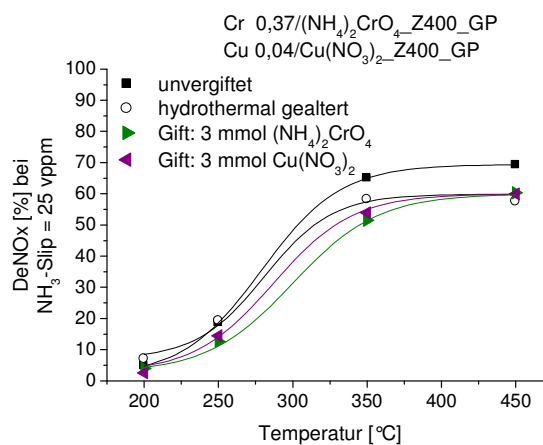


Abb. 78: Vergiftung durch Aerosole; DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol%  $\text{CO}_2$ , 5 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ , 8 Vol%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ -Slip = 25 vppm; GHSV = 50000/h.

Eine weitere Darstellung der Aktivitätsverläufe ist nachfolgend illustriert und zeigt die Auftragung des  $\text{NH}_3$ -Slips gegen die DeNOx-Aktivität. Hierbei wurde ebenfalls eine geringfügige Desaktivierung im mittleren Temperaturbereich (350 °C) ersichtlich. Gleichzeitig führte die Vergiftung mit Cr und Cu bei vergleichbarem  $\text{NO}_x$ -Umsatz zum unvergifteten Katalysator zu höheren  $\text{NH}_3$ -Emissionen.

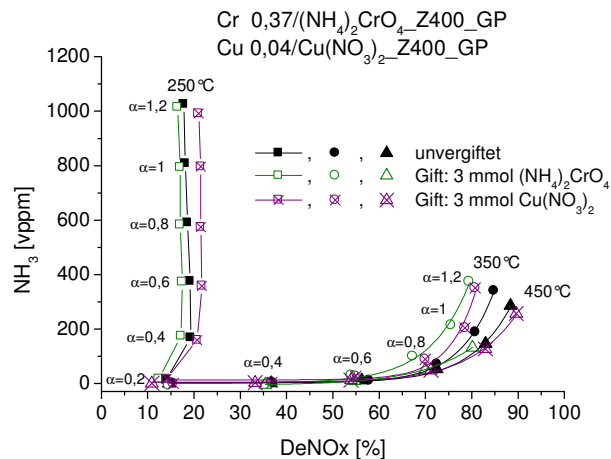


Abb. 79: Vergiftung durch Aerosole; NH<sub>3</sub>-Slip der mit Cr- und Cu-vergifteten sowie eines unvergifteten Katalysators in Abhängigkeit der DeNOx-Aktivität. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> = 200-1200 vppm; T = 350 °C, GHSV = 50000/h.

Die geringe Abnahme der Katalysatoraktivität im mittlerem Temperaturbereich und eine damit einhergehende Erhöhung des NH<sub>3</sub>-Slips kann mit einer geringfügigen verringerten Fähigkeit des Katalysators, NH<sub>3</sub> zu speichern, erklärt werden (Abb. 80). In diesen Fällen liegen geringere NH<sub>3</sub>-Bedeckungsgrade der vergifteten Katalysatoren vor, die mit sinkenden NH<sub>3</sub>-Konzentrationen im Reaktionsgemisch weiter abnehmen. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Unterschiede der NH<sub>3</sub>-Speicherfähigkeit zwischen dem frischen und den vergifteten Katalysatoren, insbesondere durch Cu, relativ groß, allerdings weisen die Katalysatoren eine geringe Aktivität auf. Bei einer Temperatur von 450 °C ist nahezu kein adsorbierter Ammoniak auf dem Katalysator in allen Fällen vorhanden (Abb. 80), so dass vergleichbare Aktivitäten erhalten werden (Abb. 78).

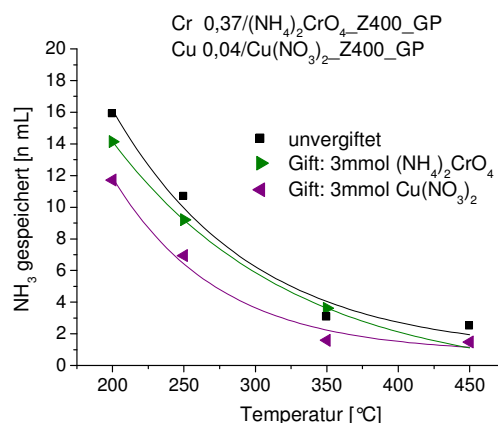


Abb. 80: Vergiftung durch Aerosole; gespeicherte NH<sub>3</sub>-Mengen der mit Cr- und Cu-vergifteten sowie eines unvergifteten Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1200 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, GHSV = 50000/h.

Der relativ geringe Einfluss der Vergiftungskomponenten korreliert mit den N<sub>2</sub>-Physisorptionsuntersuchungen, die keine wesentlichen Änderungen der Katalysatortextur zeigen, wie in Tabelle 9 aufgeführt.

Tab. 9: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorptionsuntersuchungen.

Katalysator	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	mittl. Porendurchmesser [nm]
hydrothermal_Z400	34	0,13	15
Cr0,37/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z400_GP	33	0,14	17
Cu0,04/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	33	0,14	17

Der Gehalt der Übergangsmetalle ist zu gering, um die Katalysatoroberfläche bzw. das Porensystem des Katalysators zu verändern. Allerdings wurde für die N<sub>2</sub>-Physisorptionsuntersuchungen der aerosolvergifteten Katalysatoren jeweils eine Probe des Katalysatorsegmentes mit der Bezeichnung „Probe 2“ ausgewählt, eine Probe aus dem mittleren Bereich des Segmentes. Diese wies allerdings einen sehr geringen Cr-Gehalt auf. Höhere relative Cr-Gehalte wurden lediglich bei den REM/EDX-Untersuchungen der Probe aus dem Eintrittsbereich des Aerosols in geringen Eindringtiefen in den Washcoat sichtbar, wie in Abbildung 81 (rechts) als weiße Punkte gezeigt. Der leicht erhöhte Cr-Gehalt im Eintrittsbereich könnte die N<sub>2</sub>-Physisorptionsergebnisse im Zuge einer leichten Abnahme der Oberfläche verändern, wodurch eine Aktivitätsabnahme erklärbar wäre.

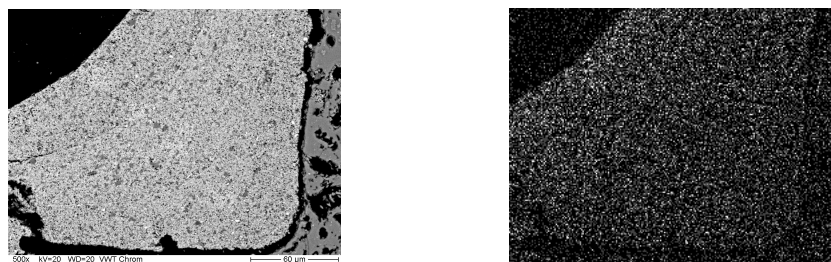


Abb. 81: Ausschnitt einer Ecke eines Katalysatorkanals (links); EDX-Mapping eines Cr-vergifteten Katalysators in Hinblick auf die Cr- Verteilung (rechts); Vergrößerung = 500x, kV = 20.

Um einen tieferen Einblick in die Speicherkapazität des Cr-vergifteten Katalysators zu erhalten, wurden  $\text{NH}_3$ -TPD-Experimente mit einem pulverförmigen Katalysator durchgeführt, der 0,3 mmol Cr/g Katalysator aufwies. Diese Versuche sollten den geringen Aktivitätsverlust der vergifteten Katalysatoren auf eine dem unvergifteten Katalysator vergleichbare bzw. lediglich geringfügige Abnahme der Fähigkeit,  $\text{NH}_3$  zu speichern, bestätigen.

Trotz des signifikanten Unterschiedes des  $\text{NH}_3$ -TPD-Kurvenverlaufes des unvergifteten Katalysators zum Cr-vergifteten Katalysator wurden vergleichbare gespeicherte  $\text{NH}_3$ -Mengen zu 1,9 bzw. 2,1 mL/g Katalysator für den frischen bzw. den Cr-haltigen pulverförmigen Katalysator bestimmt. Im Fall der Cr-Vergiftung wird  $\text{NH}_3$  stärker am Katalysator gebunden, ein zweites Maximum wurde neben einer Temperatur von 215°C auch bei 360°C ersichtlich. Zusätzlich wurden während des gesamten  $\text{NH}_3$ -TPD-Verlaufs geringe  $\text{N}_2\text{O}$ -Mengen (3-4 ppm) detektiert.

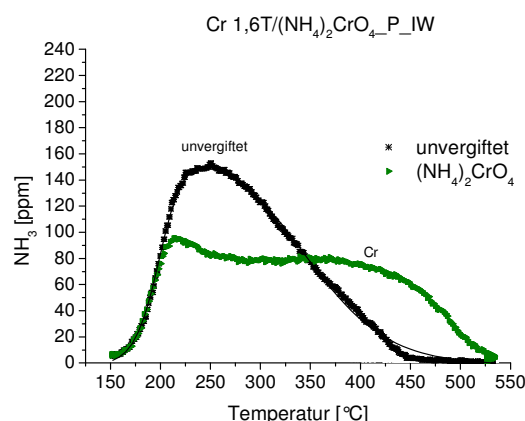


Abb. 82:  $\text{NH}_3$ -TPD-Kurven eines Cr-vergifteten sowie eines frischen Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur;  $\text{NH}_3$ -Adsorptionstemperatur: 50°C, Heizrate: 10 K/min.



Diese deutlich stärkere Bindung des Ammoniaks hatte eine vergleichbare Aktivität des vergifteten, für das  $\text{NH}_3$ -TPD-Experiment (0,3 mmol Cr/g Katalysator) eingesetzten Katalysators, mit dem unvergifteten Katalysator bei Temperaturen bereits oberhalb von 250 °C zur Folge. Gleichzeitig führte die Vergiftung mit Cr oberhalb 200 °C zu einer signifikanten  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung, die bei 400 °C auf bis zu 50 vppm anstieg. Im mittleren Temperaturbereich (150 °C-200 °C) wies der Cr-vergiftete Katalysator hingegen eine moderate Desaktivierung auf (Abb. 83). Dieser Aktivitätsverlauf wurde ebenfalls bei der Testung aerosolvergifteter Katalysatoren beobachtet, wie in Abbildung 78 gezeigt. Diese Katalysatoren wiesen im mittleren Temperaturbereich schwache Aktivitätseinbußen durch geringere  $\text{NH}_3$ -Adsorptionsfähigkeiten und damit einhergehend höhere  $\text{NH}_3$ -Slips auf (Abb. 79). Mit dem frischen Katalysator vergleichbare erreichte Aktivitäten wurden hingegen bei einer Temperatur von 450 °C ersichtlich.

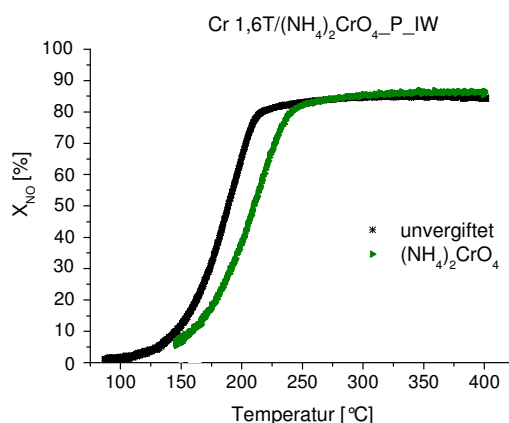


Abb. 83: NO-Umsatz eines Cr-vergifteten sowie eines frischen Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur; Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 860 vppm  $\text{NH}_3$ , 4 Vol%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ , 900 mL/min.

Trotz der geringen adsorbierten Giftmengen während der Aerosolvergiftung, insbesondere im Fall des Kupfers, wiesen die Katalysatoren mit steigender Temperatur eine erhöhte  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung auf. Hierbei zeigte sich eine Abhängigkeit der produzierten  $\text{N}_2\text{O}$ -Mengen neben der Temperatur auch von der  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Feed (Abb. 84). Dabei entsprechen  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen von 25-30 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ -Selektivitäten von 3-4%.

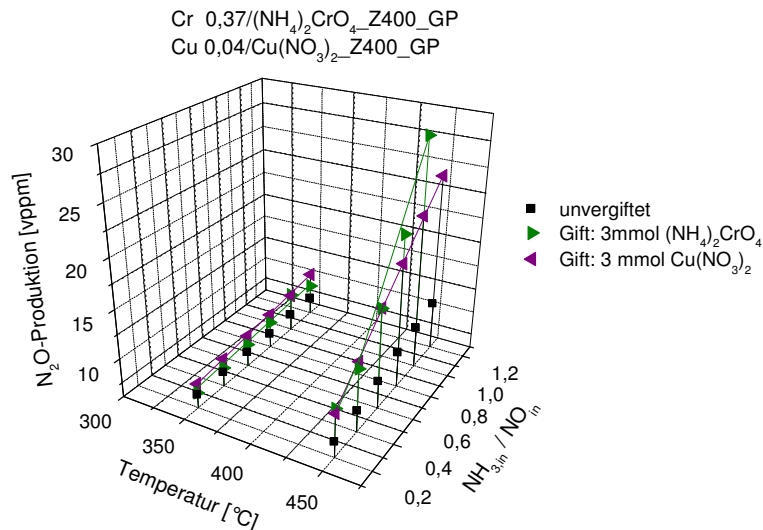
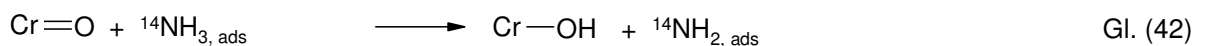
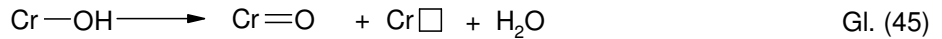


Abb. 84: Vergiftung durch Aerosole; N<sub>2</sub>O-Produktion des unvergifteten Katalysators sowie der Cr- und Cu-vergifteten Katalysatoren in Abhängigkeit des Feedverhältnisses NH<sub>3</sub>/NO und der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> = 200-1200 vppm, GHSV = 50000/h.

Die erhöhte Bildung von N<sub>2</sub>O beim Einsatz Cr- und Cu-haltigen Katalysatoren bzw. Oxiden wurde in der Literatur bereits diskutiert [128, 129]. Mittels isotoopenmarkiertem <sup>15</sup>NO konnte in Anwesenheit von amorphem sowie kristallinem Chromoxid während der SCR-Reaktion die Bildung von <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N und <sup>14</sup>N<sup>15</sup>NO beobachtet werden. Hierbei stellt die Reaktion der NH<sub>3</sub>-Spezies mit NO zu N<sub>2</sub>O eine Konkurrenzreaktion zur Bildung von N<sub>2</sub> dar, die bevorzugt mit steigenden Temperaturen stattfindet [128]. Duffy et al. [128] stellten hierfür ein potentiellen Mechanismus auf, der nachfolgend gezeigt ist und eine dissoziative Adsorption von NH<sub>3</sub> erfordert. Hierbei sind nur die am Mechanismus beteiligten Gruppen gezeigt. Die dissoziative Adsorption von NH<sub>3</sub> und eine Reaktion mit NO zu N<sub>2</sub>O wurden ebenfalls am Vanadiumkatalysator diskutiert [48].

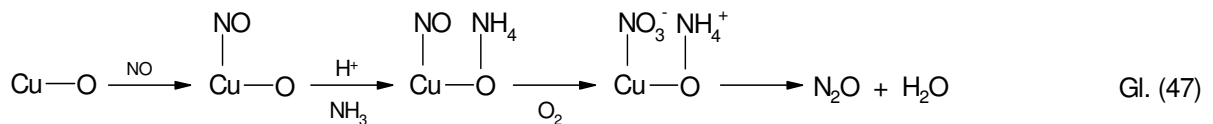


Die Eliminierung von Wasser führt anschließend zu reduzierten Cr-Oberflächenspezies (Cr□), die mittels Sauerstoff zu Cr=O zurückoxidiert werden.



Die deutlich erhöhte Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  und damit einhergehend eine abnehmende DeNOx-Aktivität, die bei der Vergiftung mit Cr ersichtlich wurde, ist somit auf die Konkurrenzreaktion an den aktiven Cr-Zentren zurückzuführen, die mit steigender Temperatur an Bedeutung gewinnt.

Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung am Cu-vergifteten Katalysator erfolgt hingegen über die Bildung von  $\text{NO}_3^-$ -Spezies, gemäß Gleichung (47) [129].



Der Vergleich der Vergiftungsart bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  in Hinblick auf die Aktivität und  $\text{N}_2\text{O}$ -Selektivität zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse (Abb. 85 und 86). Dieser erfolgte bei identischen Giftgehalten der Katalysatoren (Cr: 0,07 mmol/g Washcoat, Cu: 0,006 mmol/g Washcoat) unter Berücksichtigung des  $\alpha$ -Wertes von 1. Die Vergiftung durch Imprägnierung (leere Symbole) kann in diesem Fall die Vergiftung aus der Gasphase (volle Symbole) sehr gut abbilden. Hierbei wurde auf eine relative Darstellung aufgrund vergleichbarer Aktivitäten der unvergifteten Katalysatoren verzichtet. Die frischen für die Aerosolvergiftung eingesetzten Katalysatoren wiesen eine DeNOx-Aktivität von 83% bei  $\alpha = 1$  auf.

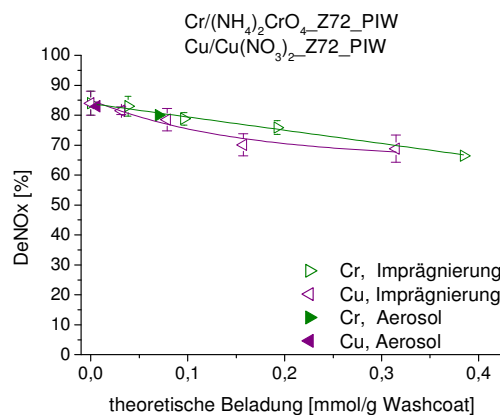


Abb. 85: Vergiftung durch Imprägnierung und Aerosole; DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der Cr- bzw. Cu-Beladung bei  $450^\circ\text{C}$ .

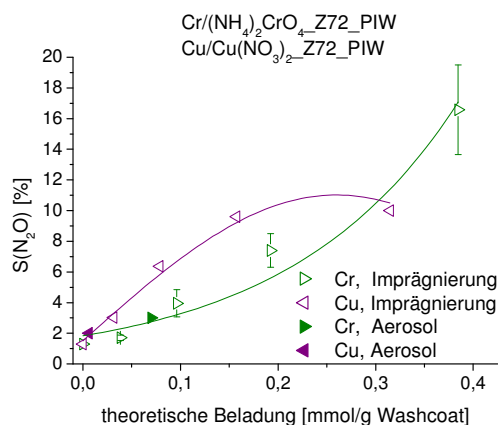


Abb. 86: Vergiftung durch Imprägnierung und Aerosole; N<sub>2</sub>O-Selektivität in Abhängigkeit der Cr- und Cu-Beladung bei 450 °C.

#### 5.4.8 Vergiftung durch Phosphate und Sulfate

Die Experimente zur Untersuchung der Vergiftung durch Phosphate und Sulfate erfolgten zunächst durch Katalysatortränkung mittels einer (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>- bzw. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung. Hierbei zeigte sich eine starke Vergiftungswirkung des Phosphors im Vergleich zum Schwefel, wie in der Abbildung 87 (links und rechts) verdeutlicht. Bei einer P-Beladung von 1,6 mmol/g Washcoat wurde der Katalysator bei einer Temperatur von 250 °C nahezu vollständig deaktiviert. Dabei nimmt die Desaktivierungsstärke mit steigender Temperatur ab, was auf eine schnellere Kinetik und somit auf eine Entgegenwirkung der Desaktivierung zurückgeführt werden kann. Weiterhin wird deutlich, dass der Katalysator eine gewisse Aufnahmekapazität für Phosphate aufweist; eine hohe „kritische“ (< 0,6 mmol/g Washcoat) P-Konzentration ist notwendig, um eine deutliche Abnahme der Aktivität hervorzurufen. Die Vergiftung durch S führte hingegen zu keiner bzw. einer geringfügigen Beeinflussung der Aktivität bei 250 °C und 350 °C.

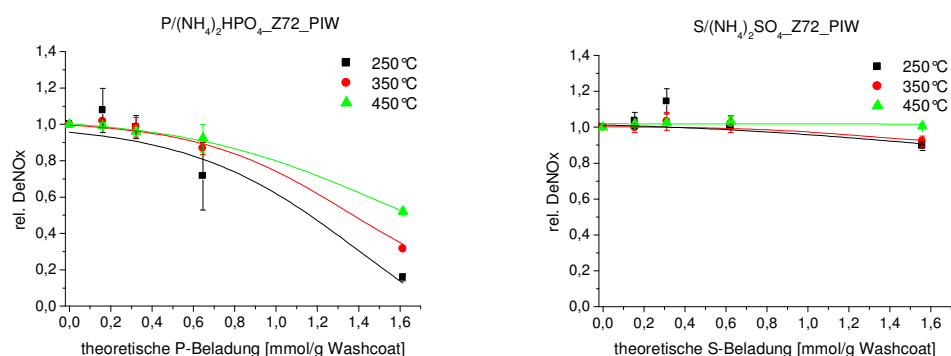


Abb. 87: Vergiftung durch Imprägnierung; relative DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der P- bzw. S-Beladung. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm  $\text{NH}_3$ , 1000 vppm CO, 5 Vol%  $\text{CO}_2$ , 5 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ , 8 Vol%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ ; GHSV = 50000/h, VWZ/Kanal = 8 min.

Die Vergiftung aus der Gasphase bestätigte die zuvor gezeigten Ergebnisse einer geringfügigen Aktivitätsabnahme durch die Sulfate (Abb. 88). Bei der Aerosolvergiftung erfolgte ein molarer Durchsatz der S-Komponente von 15 mmol (478 mg). In diesem Fall lagen unterschiedliche Zersetzungsprodukte von Ammoniumsulfat vor, aus dessen Lösung das Aerosol generiert wurde. Hierbei entsteht Schwefelsäure bzw.  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ . Trotz einer hohen übergeleiteten Giftkonzentration konnte kein Nachweis auf die Existenz von Sulfaten auf dem Katalysator nach der SCR-Reaktion erbracht werden. Die Bildung von Sulfaten, die bei einer Temperatur von 500 °C auf der Oberfläche stabil sind, konnte somit ausgeschlossen werden. Das Entfernen von Sulfatgruppen durch Wasser bzw. im SCR-Reaktionsgemisch ist bereits bekannt [113]. Zudem ist die Sulphatbildung auf Metalloxiden ein langsamer Prozess [130].

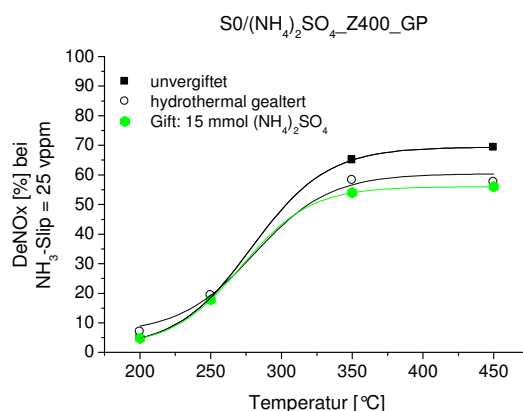


Abb. 88: Vergiftung durch Aerosol; DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol%  $\text{CO}_2$ , 5 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ , 8 Vol%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3\text{-Slip} = 25 \text{ vppm}$ ; GHSV = 50000/h.

Des Weiteren wurde wie im Fall der Vergiftung durch Imprägnierung eine deutliche Vergiftungswirkung der Phosphate ersichtlich, wenn eine kritische Phosphatkonzentration überschritten wird. Eine Alterungsprozedur mit einem molaren Durchsatz von 3 mmol P führte zu keiner Änderung der Katalysatorperformance. Dieser Katalysator wies nach einer Alterungszeit von 50 h lediglich einen P-Gehalt von 0,2 Ma.% in Bezug auf die Washcoatmasse auf. Dies entspricht 7 % der durchgesetzten P-Menge. Ein Anstieg der übergeleiteten Giftmenge bei der Vergiftungsprozedur um das 3-4 fache führte hingegen zu deutlichen Aktivitätseinbußen; bei 450 °C wurde lediglich ein NO<sub>x</sub>-Umsatz von 21 % bei einem NH<sub>3</sub>-Slip von 25 vppm ersichtlich (Abb. 89). Dieser Katalysator konnte 37 % der durchgesetzten P-Menge aufnehmen und wies einen P-Gehalt von 3,9 Ma.% auf.

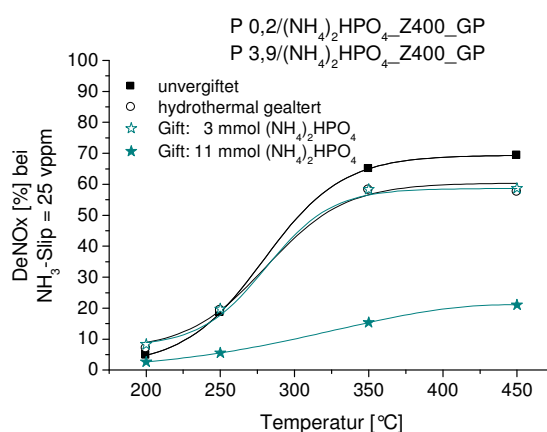


Abb. 89: Vergiftung durch Aerosole; DeNO<sub>x</sub>-Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O, 8 Vol% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>-Slip = 25 vppm; GHSV = 50000/h.

Vorstellbar ist somit eine nicht desaktivierende Wechselwirkung des Phosphors mit dem Katalysatormaterial bis zum Vorliegen einer kritischen Phosphorkonzentration. Trotz einer 3-4 fachen größeren Menge an durchgesetzter Giftmenge wies der Katalysator eine um das 20 fache höhere P-Beladung auf. Diese starken Unterschiede in der durchgesetzten und aufgenommenen Giftmenge können auf zwei parallel ablaufende Effekte zurückgeführt werden. Neben der Ablagerung der P-haltigen Partikel spielt die Hydrolyse der auf dem Katalysator vorhandenen Polysäuren eine entscheidende Rolle [103]. Bei der thermischen Zersetzung des Precursor entsteht gasförmige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, die über die Katalysatoren geleitet wird und die im Zuge der hohen Temperaturen unter Wasserabgabe sich in ein Gemisch

kettenförmiger Polyphosphorsäuren umwandelt [103]. Aufgrund des vorhandenen verdampften Wassers können diese Polysäuren jedoch zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hydrolysieren und sich somit wieder von der Katalysatoroberfläche während der Vergiftung oder unter SCR-Bedingungen lösen [103]. Dieser Vorgang läuft allerdings nur sehr langsam ab und gewinnt somit bei einer geringen Partikelkonzentration im Aerosol und damit einhergehend bei einer geringen Phosphorablagerungsgeschwindigkeit an Bedeutung. Dies war bei der Vergiftung mit 3 mmol P vermutlich der Fall. Bei einem P-Durchsatz von 11 mmol kann die Hydrolyse zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aufgrund einer deutlich höheren Partikelkonzentration und somit einer höheren Phosphorablagerungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden, woraus eine deutlich höhere P-Konzentration auf dem Katalysator resultierte [103].

Die starke Vergiftung durch Phosphate im Fall des Katalysators mit einem P-Gehalt von 3,9 Ma.% kann auf mehrere gleichzeitig auftretende Effekte zurückgeführt werden. Hohe Phosphatkonzentrationen führten zum Abfall der BET-Oberfläche und des Porenvolumens (Tab. 10) infolge der Bedeckung der Oberfläche bzw. der Porenblockierung durch P-haltige Komponenten, wodurch zum einen weniger Aktivzentren für die SCR-Reaktion zur Verfügung stehen und zum anderen zusätzliche Stofftransporthinderung hervorgerufen wird. Bei diesen auf der Katalysatoroberfläche abgelagerten Verbindungen handelt es sich um glasartige Polyphosphate [64]. Denkbar sind ebenfalls Heteropolysäuren wie beispielsweise  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  oder  $\text{H}_9[\text{PV}_{14}\text{O}_{42}]$ . XRD-Messungen (Abb.90) der P-vergifteten Katalysatoren zeigten allerdings lediglich Signale, die dem Keramikträger Cordierit sowie dem  $\text{TiO}_2$  in der Anatasmodifikation zugeordnet werden konnten (vergleichbar mit dem unvergifteten Katalysator). Kristalline P-Verbindungen konnten in keinem Fall der P-Vergiftung, insbesondere bei der Untersuchung des Katalysators mit einer hohen P-Beladung von 3,9 Ma.%, beobachtet werden. Möglicherweise lagen amorphe Verbindungen vor, so dass diese mittels XRD nicht detektiert wurden. Es sei an dieser Stelle allerdings vermerkt, dass eine detaillierte Charakterisierung der vergifteten Katalysatoren nicht Aufgabe dieser Arbeit war.

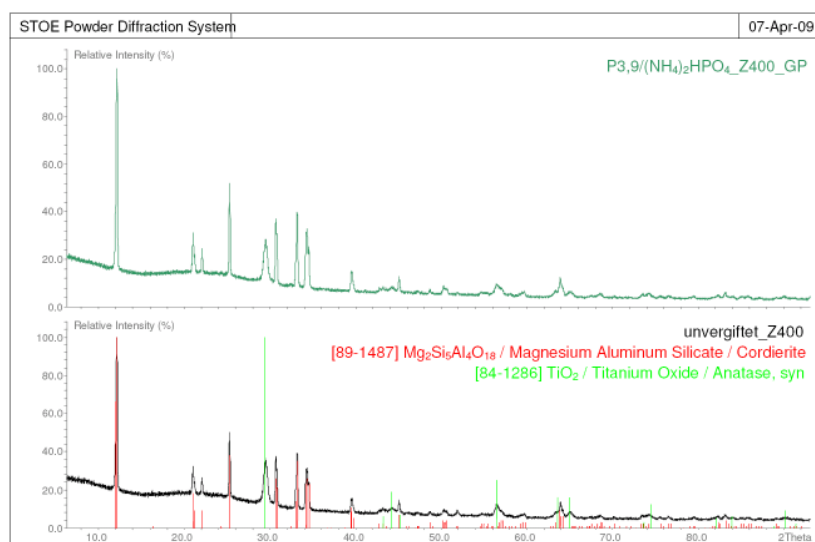


Abb. 90: Pulverdiffraktogramm des unvergifteten und eines P-vergifteten Katalysators (P3,9/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>\_Z400\_GP) sowie die Reflexe des TiO<sub>2</sub> (Anatas) und des Cordierits gemäß der Datenbank.

Eine Abnahme der Oberfläche wurde bei dem aerosolvergifteten Katalysator (P0,2/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>\_Z400\_GP) mit einer geringen durchgesetzten P-Menge nicht beobachtet. Dies ist einhergehend mit der Katalysatorperformance des Katalysators, der keine Aktivitätseinbußen aufwies.

Tab. 10: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorptionsuntersuchungen.

Katalysator	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	mittl. Porendurchmesser [nm]
hydrothermal_Z400	34	0,13	15
P0,2/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_GP	33	0,15	18
P3,9/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_GP	20	0,09	17

Große P-Mengen, die die Oberfläche sowie das Porenvolumen des Katalysators (P3,9/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>\_Z400\_GP) herabsetzen, wurden mittels REM/EDX-Untersuchungen bestätigt. Sie zeigen die Verteilung des Phosphors im Washcoat an drei unterschiedlichen axialen Positionen in Strömungsrichtung des Katalysators auf, wie in der linken Abb. 91 dargestellt. Die Phosphorkonzentrationen wurden bei der Darstellung ins Verhältnis zu Ti, das als TiO<sub>2</sub> eine Hauptkomponente des Katalysators darstellt, gesetzt. Die Proben aus dem Eintrittsbereich und aus der Mitte des Katalysators zeigten hohe relative P-Mengen, die geringfügig mit der



Eindringtiefe abnehmen. Lediglich die Probe aus dem Austrittsbereich wies eine starke Abhängigkeit des P-Gehaltes von der Eindringtiefe auf, wobei sehr geringe Mengen an P in Eindringtiefen von 120  $\mu\text{m}$  beobachtet wurden. Der aerosolvergiftete Katalysator mit einem P-Gehalt von 0,2 Ma.% wies hingegen geringe P-Konzentrationen lediglich in der oberen Washcoatschicht der Katalysatorprobe aus dem Eintrittsbereich auf (Abb. 91, rechts). Dieses Ergebnis korreliert sehr gut mit den zuvor gezeigten  $\text{N}_2$ -Physisorptionsuntersuchungen, die eine Bedeckung der Katalysatoroberfläche bzw. Porenblockierung ausschließen. Daraus ergab sich wiederum eine mit dem unvergifteten Katalysator vergleichbare Katalysatoraktivität. Eine P-Konzentration von 0,2 Ma.% in Bezug auf den Washcoat lag somit unterhalb der kritischen aufgenommenen P-Menge, die starke Veränderungen des Katalysators und damit einhergehend einen Aktivitätsabfall hervorrufen würde.

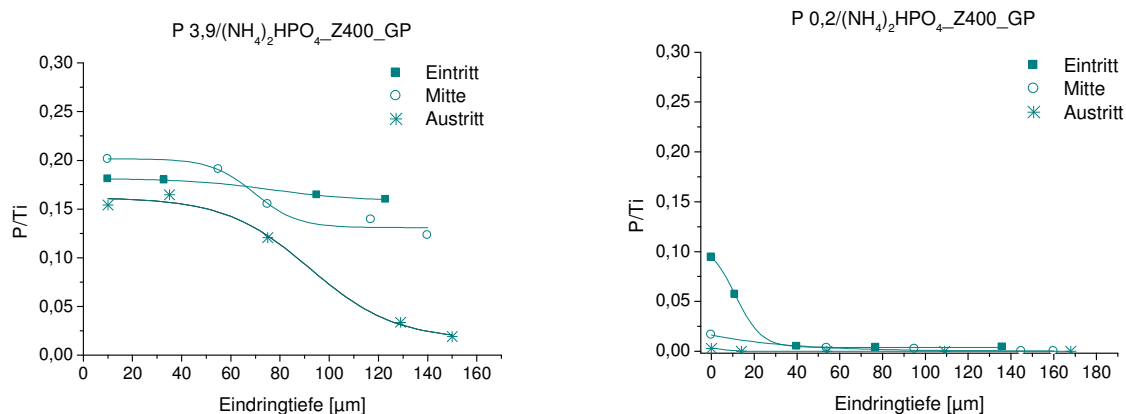


Abb. 91: Vergiftung durch Aerosole; relative P-Gehalte der P-vergifteten Katalysatoren dreier unterschiedlicher Katalysatorbereiche in Abhängigkeit von der Eindringtiefe.

Die Bildung von Phosphaten beim Überschreiten einer kritischen Phosphatkonzentration auf der Katalysatoroberfläche, die eine Abnahme der Katalysatoroberfläche hervorrufen, konnte durch  $\text{NH}_3$ -TPD-Experimente des unvergifteten sowie der Katalysatoren mit variierenden P-Gehalten von 1 Ma.% bis 5 Ma.% bestätigt werden, die über eine Imprägnierungsprozedur auf den pulverförmigen Katalysator aufgebracht wurden. Es wurde eine ansteigende adsorbierte  $\text{NH}_3$ -Menge mit zunehmender P-Konzentration ersichtlich. Dies wird auf eine erhöhte Acidität des Katalysators infolge der gebildeten Phosphatgruppen auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt, die in der Lage sind  $\text{NH}_3$  zu adsorbieren

[103, 105]. Hierbei zeigte sich eine Verschiebung der Maxima der  $\text{NH}_3$ -TPD-Kurvenverläufe der P-vergifteten Katalysatoren zu niedrigeren Temperaturen, die gebundenen  $\text{NH}_3$ -Spezies sind somit weniger stabil.

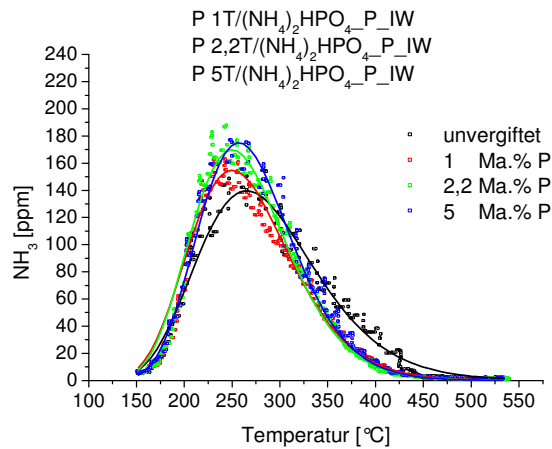


Abb. 92:  $\text{NH}_3$ -TPD-Kurven der P-vergifteten sowie eines frischen Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur;  $\text{NH}_3$ -Adsorptionstemperatur: 50°C, Heizrate: 10 K/min.

Für die  $\text{NH}_3$ -TPD-Untersuchungen wurde pulverförmiges Katalysatormaterial mit unterschiedlich konzentrierten  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung imprägniert und anschließend thermisch nachbehandelt. Die gebildeten Phosphate führten ebenfalls bei den imprägnierten pulverförmigen Katalysatoren zu einer deutlichen Abnahme der Katalysatoroberfläche (Tabelle 11). Diese zusätzlichen  $\text{N}_2$ -Physisorptionsuntersuchungen wurden durchgeführt, um einen Zusammenhang zwischen den auf der Katalysatoroberfläche gebildeten Phosphaten und damit einhergehend der Änderung der Katalysatortextur zu verdeutlichen.

Tab. 11:  $\text{N}_2$ -Physisorptionsuntersuchungen.

Katalysator <sup>3</sup>	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	mittl. Porendurchmesser [nm]
unvergiftet_P	56	0,26	18
P1T/( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _P_IW	52	0,25	19
P2,2T/( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _P_IW	47	0,25	21
P5T/( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _P_IW	36	0,16	18

<sup>3</sup> Katalysatornomenklatur siehe 4.5

XPS-Untersuchungen des aerosolvergifteten Katalysators mit einem P-Gehalt von 3,9 Ma.% machten ebenfalls die Bedeckung der Katalysatoroberfläche durch P-haltige Verbindungen deutlich. Das V2p-Signal bei einer Bindungsenergie von 516 eV konnte bei dem unvergifteten Katalysator, nicht allerdings bei dem vergifteten Katalysator beobachtet werden. Dies führt zu der Annahme, dass die Vanadiumverbindungen, die die Aktivzentren des Katalysators darstellen, mit einer P-Schicht bedeckt sind und somit nicht in die SCR-Reaktion eingreifen können. Vergleichbare Effekte wurden bei den weiteren Katalysatorkomponenten W und Ti ersichtlich.

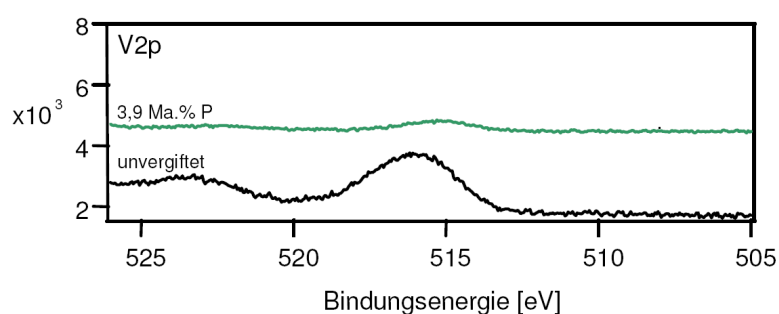


Abb. 93: Vergiftung durch Aerosol; XPS-Spektren des unvergifteten und des P-vergifteten Katalysators mit einem P-Gehalt von 3,9 Ma.%.

Neben der Ablagerung von Phosphaten, die die Bedeckung von Aktivzentren sowie zusätzliche Stofftransporthinderung hervorrufen, weisen die P-Verbindungen einen starken Einfluss auf die Redoxeigenschaften des Katalysators auf. EPR-Messungen des P-vergifteten Katalysators machten einen deutlichen Anstieg der V(IV)-Konzentration im Vergleich zum frischen Katalysator ersichtlich, der ebenfalls zum Ca-vergifteten Katalysator sehr stark ausgeprägt ist. Diese Ergebnisse zeigen auf, dass die Vergiftungskomponente in der Lage ist, die V(IV)-Zentren zu stabilisieren und somit ihre Rückoxidation zu unterbinden [103]. Die EPR-Spektren eines unvergifteten sowie eines P-vergifteten pulverförmigen Katalysators mit einem P-Gehalt von 1 Ma.%, der ebenfalls für die  $\text{NH}_3$ -TPD-Experimente eingesetzt wurde, vor sowie nach den TPD- und Aktivitätsuntersuchungen sind nachfolgend dargestellt.

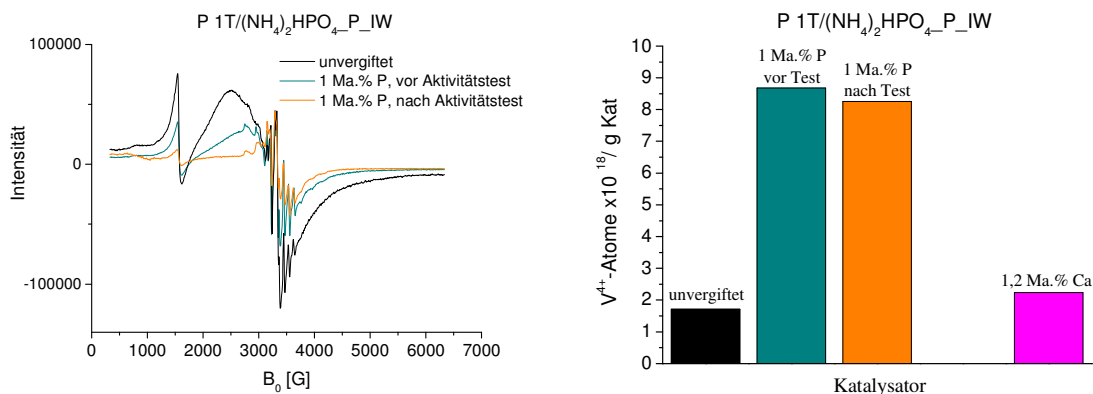


Abb. 94: EPR-Spektrum eines unvertgifteten sowie der P-vergifteten Katalysatoren vor sowie nach Aktivitätsuntersuchungen (links) und der Vergleich der Anzahl der  $V^{4+}$ -Atome (rechts).

Die EPR-Signale sind, wie bei den bereits zuvor diskutierten Ergebnissen, von einem  $Fe^{3+}$ -Signal überlagert. Die  $V^{4+}$ -Konzentration des unvertgifteten Katalysators wurde mittels Spincounting gegen  $MnO$  zu  $1,7 \cdot 10^{18}$  Atome/g Katalysator bestimmt. Der P-vergiftete Katalysator wies vor den TPD- und Aktivitätsmessungen eine um das 5 fache höhere  $V^{4+}$ -Konzentration auf. Die während der Vergiftungsprozedur mit einer  $(NH_4)_2HPO_4$ -Lösung vorliegenden  $V^{4+}$ -Spezies konnten aufgrund der Wechselwirkung mit den Phosphatverbindungen auf der Katalysatoroberfläche bei der sich anschließenden thermischen Behandlung nicht zu  $V^{5+}$ -Spezies oxidiert werden. Der Anstieg des  $V^{4+}$ -Gehaltes und insbesondere die Wechselwirkung bzw. die Unterdrückung der Rückoxidation können eine Ursache für die Katalysatordeaktivierung sein. Eine sich anschließende SCR-Reaktion, bei der die Reduktion der  $V^{5+}$ -Spezies im Zuge der Aktivierung adsorbierter  $NH_3$ -Spezies erfolgte [47], führte zu einer weiteren Erhöhung der  $V^{4+}$ -Konzentration infolge der Wechselwirkung dieser reduzierten V-Spezies mit den Phosphaten auf der Katalysatoroberfläche [103].

Die veränderten Redox Eigenschaften des Katalysators scheinen allerdings einen geringen Einfluss auf die vergiftende Wirkung auszuüben. Eine geringe bzw. keine Desaktivierung wurde über einen relativ hohen P-Gehalt auf dem Katalysator ersichtlich. Bei einem starken desaktivierendem Effekt durch einen Anstieg der  $V^{4+}$ -Konzentration würde eine signifikante Desaktivierung bei bereits geringen P-Beladungen zu beobachten sein. Die vergiftende Wirkung des Phosphors ist somit hauptsächlich auf die Ablagerung von P-haltigen Verbindungen auf den Katalysator zurückzuführen.

Die hohe P-Konzentration von 3,9 Ma.% führte zu einer drastischen Aktivitätsabnahme bei der Giftaufbringung durch ein Aerosol. Es stellte sich anschließend die Frage, ob diese hohe Giftmenge ebenfalls eine starke Katalysatordeaktivierung hervorruft, wenn das Gift über eine Imprägnierungsprozedur aufgebracht wird. Eine Möglichkeit die Ergebnisse der Vergiftung durch Phosphor in Bezug auf die Gifteinbringung zu untersuchen, stellte die Imprägnierung eines 400 cpsi-Segmentes, das für die Vergiftung aus der Gasphase eingesetzt wurde, mit einer  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung dar. Hierbei wurde der Phosphorgehalt von 3,9 Ma.%, den der Katalysator nach der Vergiftung durch ein Aerosol aufwies, auf den Katalysator mittels Imprägnierung aufgebracht. Diese hohe Giftmenge führte bei dem imprägnierten Katalysator zu einer deutlich höheren Aktivität im Vergleich zum aerosolvergifteten Katalysator, wie nachfolgend dargestellt. Dabei erzielte der imprägnierte Katalysator geringfügig kleinere  $\text{NO}_x$ -Umsätze als der hydrothermal gealterte Katalysator.

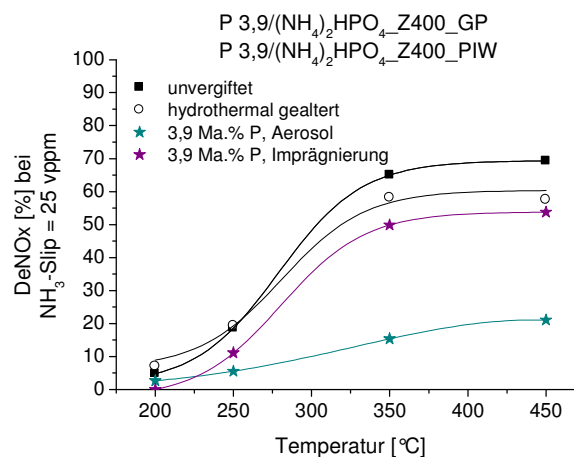


Abb. 95: Vergiftung durch Aerosol und Imprägnierung; DeNOx-Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm  $\text{NO}$ , 1000 vppm  $\text{CO}$ , 5 Vol%  $\text{CO}_2$ , 5 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ , 8 Vol%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ -Slip = 25 vppm; GHSV = 50000/h.

Diese starken Unterschiede im Aktivitätsverlauf konnten hauptsächlich auf die unterschiedliche P-Verteilung auf und im katalytischen Washcoat zurückgeführt werden, wie REM/EDX-Untersuchungen zeigten. Der aerosolvergiftete Katalysator wies hohe P-Mengen im nahezu gesamten Katalysator auf ( $\text{P}/\text{Ti} = 0,15 - 0,2$ ), wobei die jeweils höchsten P-Konzentrationen an der Washcoatoberfläche der jeweils 3 Proben in axialer Richtung bestimmt wurden (Abb. 91, links). Bei der Vergiftung

durch Imprägnierung zeigten die 3 Proben hingegen eine Gleichverteilung des Phosphors mit einem geringeren P/Ti-Verhältnis von lediglich 0,05-0,1.

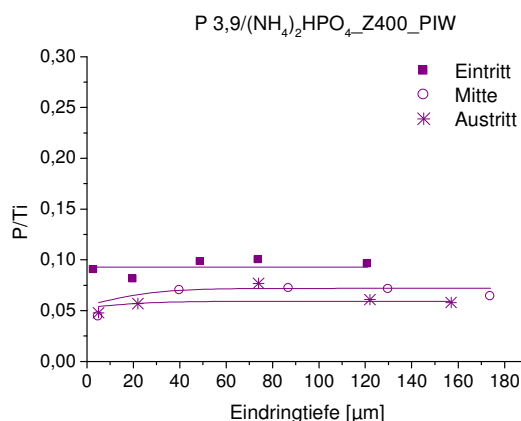


Abb. 96: Vergiftung durch Imprägnierung; relative P-Gehalte dreier unterschiedlicher Katalysatorbereiche des P-vergifteten Katalysators in Abhängigkeit von der Eindringtiefe.

Eine sehr gute Verteilung des Giftes verhinderte hohe auf der Katalysatoroberfläche konzentrierte Giftmengen, die die Oberfläche sowie die Porenvolumina herabsetzten würden, wie im Fall der Vergiftung durch Aerosole. Die letzt genannte Giftaufbringung führte zu einer deutlichen Abnahme der Katalysatoroberfläche durch P-Verbindungen. Des Weiteren wurden geringere Porenvolumina und -durchmesser infolge der Porenblockierung ersichtlich. Der imprägnierte Katalysator wies hingegen eine vergleichbare Katalysatortextur zum hydrothermal gealterten Katalysator auf (Tabelle 12). Dies stimmt mit den Ergebnissen der REM/EDX-Untersuchungen überein, die geringere P-Konzentration im und auf dem Katalysator zeigen. Diese Giftmengen sind zu gering, um die Katalysatortextur in einem drastischen Ausmaß infolge möglicher vorliegender P-Verbindungen auf der Katalysatoroberfläche zu beeinflussen.

Tab. 12: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorptionsuntersuchungen.

Katalysator	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	mittl. Porendurchmesser [nm]
hydrothermal_Z400	34	0,13	15
P3,9/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_GP	20	0,09	17
P3,9/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_PIW	39	0,12	12

Die Gleichverteilung des Phosphors und somit eine einheitliche Verteilung der Lösung in der Porenstruktur des Katalysators resultiert bei der Tränkungsprozedur aus dem Füllen der Katalysatorporen durch Kapillarkräfte. Bei der Vergiftung durch Aerosole spielt hingegen die gebildete Partikelgröße eine entscheidende Rolle. Die Partikel müssen klein und mobil sein, um in den Washcoat einzudringen. Werden diese Bedingungen nicht erfüllt, so erfolgt eine Ablagerung bevorzugt auf der Katalysatoroberfläche. Die hier im System vorliegenden Partikel waren klein genug (Größe wurde nicht bestimmt), wie in Abbildung 91 anhand der hohen P-Konzentrationen in tiefer Washcoatdicke gezeigt. Hierbei wurden die Partikel nach Ablagerung auf der Katalysatoroberfläche durch die Kapillarkräfte in den Washcoat gesogen.

Die Anordnung der Katalysatorsegmente bei der Aerosolvergiftung führte weiterhin zu einer erhöhten Ablagerung der Gifte im vorderen Katalysatorbereich (Abb. 91). Diese Giftverteilung wurde bereits auf gealterten Katalysatoren in mobilen Abgasquellen gefunden [64]. Eine Simulation der Vergiftung durch einzelne Komponenten konnte mit der Apparatur zur Vergiftung durch Aerosole somit gewährleistet werden.

#### **5.4.9 Vergiftung im Multikomponentensystem - DoE-Untersuchungen**

Neben der Untersuchung des Vergiftungspotentials einzelner Komponenten spielen Wechselwirkungen mehrerer Komponenten miteinander eine bedeutende Rolle, insofern unterschiedliche Katalysatorgifte gleichzeitig durch das reale Abgasnachbehandlungssystem gelangen. Eine Vielzahl an Verbindungen bzw. Ablagerungen wurde auf in stationären sowie in mobilen Abgasquellen eingesetzten Katalysatoren nachgewiesen [57, 64, 70]. Vorstellbar sind somit sich gegenseitig beeinflussende Wechselwirkungen einiger Komponentenkombinationen, die in einer verringerten oder verstärkten Vergiftungswirkung resultieren.

#### Einführung

Bei der statistischen Versuchsplanung (engl. DoE, Design of Experiments) handelt es sich um ein Hilfsmittel zur Entwicklung und Optimierung von Produkten und Prozessen. Sie ermöglicht kostengünstig, schnell und statistisch abgesichert bei

Minimierung der Versuchsanzahl, die Bestimmung von Einflussfaktoren und Wechselwirkungen auf die Zielgrößen sowie die Quantifizierung der Effekte. Im Gegensatz dazu stehen die klassischen „Trial and Error“-Versuche, die eine immense Anzahl an Versuchen erfordern, ohne Abhängigkeiten zu erkennen.

Die Begriffe, die im Zusammenhang mit DoE stehen, sind nachfolgend erklärt [131]:

- Zielgrößen: zu untersuchende Größen
- Einflussgrößen: alle Größen, die die Zielgrößen im Rahmen des Versuchs beeinflussen können; diese sind in Steuer- und Störgrößen einteilbar
- Steuergrößen: kontrollierbar veränderbare Einflussgrößen
- Störgrößen: nicht kontrollierbare Einflussgrößen
- Faktoren: Einflussgrößen, die im Rahmen des Versuchs variiert wird
- Faktorstufe: Einstellwert der Einflussgröße
- Effekte: Vergleichsgrößen, die die Einflüsse von Faktoren auf die Zielgröße beschreiben
- Haupteffekt: Effekt, hervorgerufen durch Änderung eines Faktors von der unteren auf die obere Faktorstufe
- Versuchsplan: enthält alle Einzelversuche und Faktoren
- Versuchsraum: Raum, der durch die minimalen und maximalen Einstellungen der Faktoren aufgespannt wird

Die folgende Abbildung gibt eine Übersicht einiger Größen, die im Zusammenhang miteinander stehen.

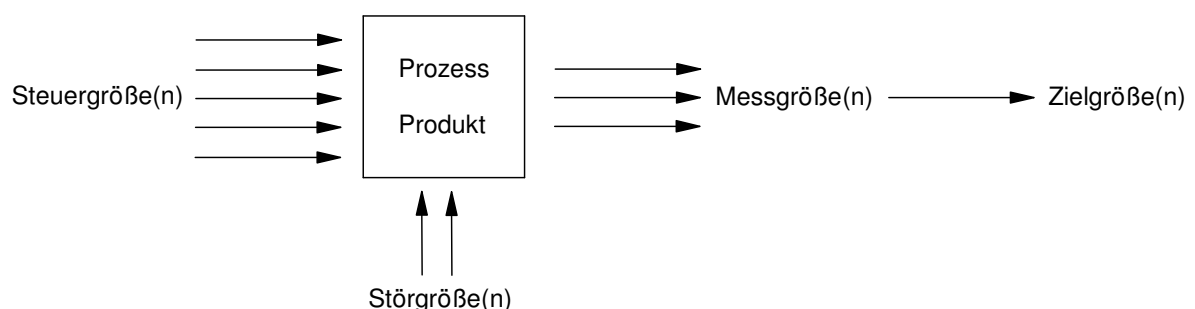


Abb. 97: Allgemeine Beschreibung [131].

Die statistische Versuchsplanung enthält klassische Versuchspläne, faktorielle und teilfaktorielle Pläne. Bei den faktoriellen Versuchsplänen können alle Faktoren gleichzeitig auf 2 Stufen variiert werden. Somit kann die Bestimmung aller



Haupteffekte sowie Wechselwirkungen erfolgen. Vollfaktorielle Versuchspläne erster Ordnung werden als  $2^k$ -Faktorenpläne bezeichnet ( $k$  = Anzahl der Faktoren). Sie erlauben das Beschreiben der Antwort mit Geraden bzw. Ebenen und daher das Erkennen von linearen Zusammenhängen. Die Untersuchung von 3 Faktoren (A, B, C) auf zwei Faktorstufen (+1, -1) ergibt demnach  $2^3=8$  Einzelversuche, deren Faktorstufenkombinationen in einer Planmatrix festgehalten werden. Die Planmatrix führt zu drei Haupteffekten, drei Zweifachwechselwirkungen und einer Dreifachwechselwirkung, die sich, durch Multiplikation der Vorzeichen der an den Wechselwirkungen beteiligten Faktoren, wie folgt zusammensetzen [132]:

Planmatrix					Haupteffekte und Wechselwirkungen						
Versuchsnr.	A	B	C		A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	- 1	- 1	- 1	→	- 1	- 1	- 1	+1	+1	+1	- 1
2	+1	- 1	- 1		+1	- 1	- 1	- 1	- 1	+1	+1
3	- 1	+1	- 1		- 1	+1	- 1	- 1	+1	- 1	+1
4	+1	+1	- 1		+1	+1	- 1	+1	- 1	- 1	- 1
5	- 1	- 1	+1		- 1	- 1	+1	+1	- 1	- 1	+1
6	+1	- 1	+1		+1	- 1	+1	- 1	+1	- 1	- 1
7	- 1	+1	+1		- 1	+1	+1	- 1	- 1	+1	- 1
8	+1	+1	+1		+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Abb. 98:  $2^3$ -Versuchsplan.

Versuchspläne erster Ordnung beschreiben in vielen Fällen die mathematischen Zusammenhänge unzureichend, d.h. wenn gekrümmte Antwortflächen vorliegen. In diesen Fällen müssen Versuchspläne zweiter Ordnung in Betracht gezogen werden, die zur Beschreibung der Antwortflächen ein Regressionspolynom zweiten Grades verwenden. Versuchspläne zweiter Ordnung erfordern allerdings einen höheren Aufwand, denn in diesem Fall müssen mindestens 3 Faktorstufen vorliegen. Bei 3 Faktorstufen und 4 Faktoren sind 81 Versuche erforderlich, bei 3 Faktorstufen und 5 Faktoren sind hingegen 243 Versuche notwendig. Die „kleinsten“ Versuchspläne zweiter Ordnung stellen hierbei Versuchspläne mit einem Zentralpunkt dar, die eine Abweichung von der Linearität bereits aufzeigen können (Abb. 99, rechts).

Aufgrund des hohen Aufwandes von vollfaktoriellen Versuchsplänen sind Versuchspläne von besonderem Interesse, die beim gleichen Informationsgewinn

die Versuchsanzahl minimieren. Teilfaktorielle Pläne, deren Grundlage vollfaktorielle Versuchspläne bilden, minimieren den Versuchsaufwand, indem nicht alle Kombinationen von Faktorstufe und Faktor durchgeführt werden (Abb. 99, links). Ebenfalls möglich ist bei gleichem Versuchsaufwand die Untersuchung von weiteren hinzugefügten Faktoren.



Abb. 99:  $2^k$ -teilfaktorieller Versuch: reduzierter Versuchsplan mit 3 Faktoren auf 2 Stufen mit Zentralpunkt (links);  $2^k$ -vollfaktorieller Versuch: Versuchsplan mit 3 Faktoren auf 2 Stufen mit Zentralpunkt (rechts) [133].

Teilfaktorielle Versuchspläne werden als  $2^{k-p}$ -Pläne (mit  $k$  = Anzahl der Faktoren,  $p$  = Anzahl der neu hinzugefügten Faktoren) bezeichnet. Hierbei werden höhere Wechselwirkungen des vollfaktoriellen Versuchsplans durch neue Faktoren ersetzt bzw. überlagert und höhere Wechselwirkungseffekte vernachlässigt. Abbildung 100 zeigt einen  $2^{4-1}$ -Versuchsplan, dessen Grundlage ein vollfaktorieller  $2^3$ -Versuchsplan darstellt. Die Dreifachwechselwirkung ABC des vollfaktoriellen Plans wurde durch den Faktor D ersetzt [132].

Planmatrix					→	Haupteffekte und Wechselwirkungen						
Versuchs- nummer	A	B	C	D		A BCD	B ACD	C ABD	D ABC	AC BD	BC AD	ABCD
1	- 1	- 1	- 1	- 1		- 1	- 1	- 1	- 1	+1	+1	+1
2	+1	- 1	- 1	+1		+1	- 1	- 1	+1	- 1	+1	+1
3	- 1	+1	- 1	+1		- 1	+1	- 1	+1	+1	- 1	+1
4	+1	+1	- 1	- 1		+1	+1	- 1	- 1	- 1	- 1	+1
5	- 1	- 1	+1	+1		- 1	- 1	+1	+1	- 1	- 1	+1
6	+1	- 1	+1	- 1		+1	- 1	+1	- 1	+1	- 1	+1
7	- 1	+1	+1	- 1		- 1	+1	+1	- 1	- 1	+1	+1
8	+1	+1	+1	+1		+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Abb. 100:  $2^{4-1}$ -Versuchsplan.

Teilfaktorielle Pläne führen zur Überlagerung von Effekten, wodurch nicht alle Wechselwirkungen, wie Zweifachwechselwirkungen, analysiert und die verantwortlichen Faktoren hierfür identifiziert werden können. Häufig können Dreifach- und höhere Wechselwirkungseffekte allerdings vernachlässigt werden, weil sie sehr klein sind und somit im Bereich der Streuung der Versuchsergebnisse liegen, so dass die Bestimmung der Haupteffekte möglich ist. Das Vernachlässigen von Dreifach- und höheren Wechselwirkungseffekten, die kleiner als Zweifachwechselwirkungs- und Haupteffekte sind, kann jedoch zu Fehlinterpretationen führen, wenn diese Effekte mit einem Haupteffekt vermischt sind und fälschlicherweise vernachlässigt werden [131]. Somit wird die Ursache des Effektes falsch interpretiert. Aufgrund dieser Schwäche eignen sich diese Versuchspläne zum Identifizieren von relevanten Einflussgrößen [131]. Im Anschluß können die relevanten Faktoren durch Durchführung weiterer Versuche detaillierter untersucht werden.

Die Reduzierung des Versuchsaufwandes bei maximalen Informationsgehalt bzw. -gewinn kann mit D-optimalen<sup>4</sup> Versuchsplänen realisiert werden. Sie stellen somit eine sehr gute Alternative zu den klassischen Versuchsplänen dar. D-optimale Versuchspläne weisen gegenüber den klassischen Versuchsplänen eine Vielzahl an Vorteilen auf [134]:

- optimale Begrenzung des Versuchsraums
- freie Auswahl der Versuchspunkte
- freie Bestimmung der Anzahl der Faktorstufen
- freie Auswahl der Stufenabstände
- Integrierung von bereits durchgeführten Versuchen
- Erweiterung der Versuchspläne durch Faktoren

Diesen Vorteilen stehen einige, wenige Nachteile gegenüber:

- Benötigung einer geeigneten Software
- keine 100%ige Orthogonalität des Versuchsplans (Einflüsse nicht völlig unabhängig voneinander bestimmbar)

---

<sup>4</sup> Determinante

### Untersuchungen

Die Identifizierung von kumulativen Wechselwirkungen sowie die Aufklärung ihrer Wirkweisen erfolgten in dieser Arbeit in einem 6-Komponentensystem. Hierbei lag der Fokus auf der Bestimmung der Einflussparameter auf die Katalysatoraktivität im Zuge der  $\text{NO}_x$ -Reduzierung sowie der  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung (Zielgrößen). Bei den ausgewählten Komponenten (Faktoren) handelte es sich um die identifizierten Katalysatorgifte K, Ca, Zn und P. Daneben erfolgte die Wahl von Cu, das die  $\text{N}_2\text{O}$ -Produktion begünstigt, sowie S, das die Katalysatorperformance als Einzelkomponente nicht beeinflusst. Eine Variation des Gifteintrags wurde hierbei bis zu über 5 Konzentrationslevels bzw. -stufen (0; 0,07; 0,1; 0,13; 0,2) mmol/g Washcoat durchgeführt. Die Zahl der Experimente eines vollfaktoriellen Versuchsplans entsprach in diesem Fall  $15625 (= \text{Stufe}^{\text{Faktor}})$  Einzelexperimenten pro Temperatur. Um diese Vielzahl an benötigten Experimenten zu minimieren wurde die statistische Versuchsplanung (Design of Experiments) angewendet. Ziel von Design of Experiments ist es, mit möglichst wenigen Versuchen möglichst viele Zusammenhänge zwischen den (vielen) Parametern zu gewinnen. Hierzu wurden die Versuchspläne mit der Software Design-Expert® der Fa. Stat-Ease geplant und ausgewertet.

Die Versuchsplanerstellung erfolgte durch Anwendung von D-optimalen Plänen. Diese weisen durch ihre beliebige Erweiterung den Vorteil auf, dass durch wenige Zwischenpunkte eine Kontrolle der angewendeten Modelle möglich ist. Hierbei versteht man unter einem Modell eine mathematische Beziehung zwischen der Zielgröße und den variablen Faktoren, die im gesamten Versuchsraum gilt. Bei der Erstellung des Versuchsplans wurden zunächst alle möglichen Punkte (1881), auch Kandidatensatz genannt, aus einem 6-Dimensionalen Raum in Betracht gezogen und aus diesen Kandidatensatz unter Anwendung eines Algorithmus die 128 Punkte zur Planerstellung bei einem vorgegeben Modell ausgewählt. Bei den 1881 in Betracht kommenden Punkten handelt es sich beispielsweise um die Eckpunkte sowie um die Mittel- und Drittpunkte der Kanten sowie Mittelpunkte von bestimmten Ebenen des Suchraums. Die Anzahl der minimalen erforderlichen Punkte für die Modellbildung wurde hierbei vorgegeben. Diese ist von der Faktorenanzahl (Anzahl der Gifte) sowie von den Koeffizienten im Modell abhängig. Daneben wurden Replikate sowie Punkte zur Bestimmung des LOFs (Lack-of-Fit = Anpassungsfehler des Modells) berücksichtigt. Dabei erfolgte eine Kodierung der

Konzentrationen jeder Giftkomponente im Versuchsplan; einer Konzentration von 0 mmol/g Washcoat wurde eine -1, der maximalen Konzentration von 0,2 mmol/g Washcoat eine +1 zugeteilt.

Die Versuchsplanerstellung erfolgte zunächst mit einem quadratischen Polynom (Gleichung (48)). Dieses Polynom erlaubt das Beschreiben von gekrümmten Antwortflächen, den sogenannten Response Surface, denn es berücksichtigt neben linearen quadratische Abhängigkeiten. Dabei entspricht  $a$  den Regressionskoeffizienten, die durch die Versuche bestimmt werden, und  $c$  den Konzentrationen der Gifte. Die Koeffizienten  $a_i$  beschreiben die mittlere Wirkung der Gifte auf die Zielgröße, wenn die Konzentrationen der Gifte vom Minimalwert auf den Maximalwert variiert werden. Die Regressionskoeffizienten  $a_{ij}$  beschreiben hingegen die von den mittleren Wirkungen abweichenden Wirkungen von  $c_i$  und  $c_j$  auf die Zielgröße, wenn  $c_i$  bzw.  $c_j$  ungleich Null sind. Die Regressionskonstante  $a_0$  ist hingegen ein Schätzwert der Zielgröße im Zentralpunkt des Versuchraumes, d.h. ohne das Vorliegen von Giften.

$$y = a_0 + \sum_i a_i \cdot c_i + \sum_{i,j} a_{ij} \cdot c_i \cdot c_j + \sum_i a_{ii} \cdot c_i^2 \quad \text{Gl. (48)}$$

Hierbei wurden zunächst alle 27 möglichen Wechselwirkungen bzw. Effekte berücksichtigt, die sich wie folgt zusammensetzen:

- erster Summand beinhaltet Haupteffekte (Wirkung eines Faktors (Giftes) auf die Zielgröße)
- zweiter Summand beinhalten Zweifachwechselwirkungen (Wechselwirkungen zweier Faktoren untereinander)
- dritter Summand beinhaltet quadratische Effekte der Faktoren

Die Koeffizienten  $a$  wurden schließlich mittels multipler linearer Regression unter Anwendung der Software Design-Expert® der Fa. Stat-Ease bestimmt, um das Modell (mathematischen Beziehung zwischen der Zielgröße und den variablen Faktoren), auf den experimentell ermittelten Daten beruhend, zu erstellen. Hierbei wurden die Koeffizienten  $a$  unter Minimierung des mittleren quadratischen

Modellfehlers (vertikaler Abstand zwischen den Messwerten und der Regressionsgerade) bestimmt.

Um gekrümmte Antwortflächen zu realisieren, müssen mindestens 3 Konzentrationslevels im Versuchsplan vorliegen. Hierfür wurden zunächst die Konzentrationslevels (0; 0,1; 0,2) mmol/g Washcoat gewählt und durch die Konzentrationslevels 0,05 mmol/g und 0,15 mmol/g Washcoat zwecks einer Überprüfung des Modells erweitert. Somit kann man hier von 3+2 Konzentrationslevels sprechen. Hierbei wurden 112 unterschiedliche Giftkombinationen und 8 Replikate präpariert. Die restlichen 8 Kanäle der Monolithen wurden lediglich mit Wasser versetzt und dienten als Referenz. Daneben dienten die unvergifteten Kanäle und die Replikate zur Beurteilung der Güte der Präparation und der Testung sowie des Modells. Die Giftaufbringung sowie die Durchführung der Katalysatortestung erfolgte unter Anwendung von 72 cpsi Monolithen mit 128 zur Verfügung stehenden Kanälen sowie Hochdurchsatztechnologien, vorgestellt im Kapitel 4.1.

Die Bestimmung der Katalysatoraktivität und der N<sub>2</sub>O-Selektivität erfolgten bei der Modellbildung (Bestimmung der Regressionskoeffizienten, Lösung des Polynoms) mittels eines quadratischen Polynoms lediglich bei einer Temperatur von 350 °C mit Gleichung (49).

$$\text{DeNOx} [\%] = \text{DeNOx}_{\text{unvergiftet}} + \sum_i a_i \cdot c_i + \sum_{i,j} a_{ij} \cdot c_i \cdot c_j + \sum_i a_{ii} \cdot c_i^2 \quad \text{Gl. (49)}$$

Hierbei wurden 11 bzw. 14 mögliche Wechselwirkungen berücksichtigt, die als signifikant festgestellt wurden. Das Modell ist in tabellarischer Form im Anhang präsentiert. Diese Ergebnisse wurden anschließend genutzt und leisteten somit eine Hilfestellung zur Erstellung kubischer Modelle, die im Anschluss präsentiert werden. Diese Modelle erlauben das Untersuchen von höheren (3-fach) Wechselwirkungseffekten (Gleichung (50)), wobei zunächst 83 mögliche Wechselwirkungen berücksichtigt wurden. Diese Vorgehensweise ergab sich aus der Tatsache, dass 5-10% der Experimente eines vollfaktoriellen Plans durchgeführt werden sollten, um eine vernünftige Reduzierung der Experimente mittels statistischer Versuchsplanung

zu erhalten [135]. Bei der Modellbildung mit einem kubischen Polynom entspräche dies bis zu ca. 1560 Einzelexperimenten pro Temperatur.

$$\text{DeNOx} [\%] = \text{DeNOx}_{\text{unvergiftet}} + \sum_i a_i \cdot c_i^{x_i} + \sum_{i,j} a_{ij} \cdot c_i^{x_i} \cdot c_j^{x_j} + \sum_{i,j,k} a_{ijk} \cdot c_i \cdot c_j \cdot c_k \quad \text{Gl. (50)}$$

Bei der quadratischen Versuchsplanung wurden die 3 Hauptkonzentrationslevels mit Giftbeladungen von 0 sowie 0,1 und 0,2 mmol/g Washcoat sowie wenige Konzentrationslevels von 0,05 und 0,15 mmol/g Washcoat untersucht. Kubische Versuchspläne wiesen zusätzlich die Konzentrationslevels von 0,07 und 0,13 mmol pro Gramm Washcoat auf, so dass 5+2 Konzentrationslevels vorlagen. Eine Darstellung der gewählten K-Gehalte bei der Untersuchung unterschiedlicher Katalysatorgiftkombinationen bei Anwendung eines quadratischen bzw. kubischen Versuchsplans ist beispielsweise nachfolgend gegeben.

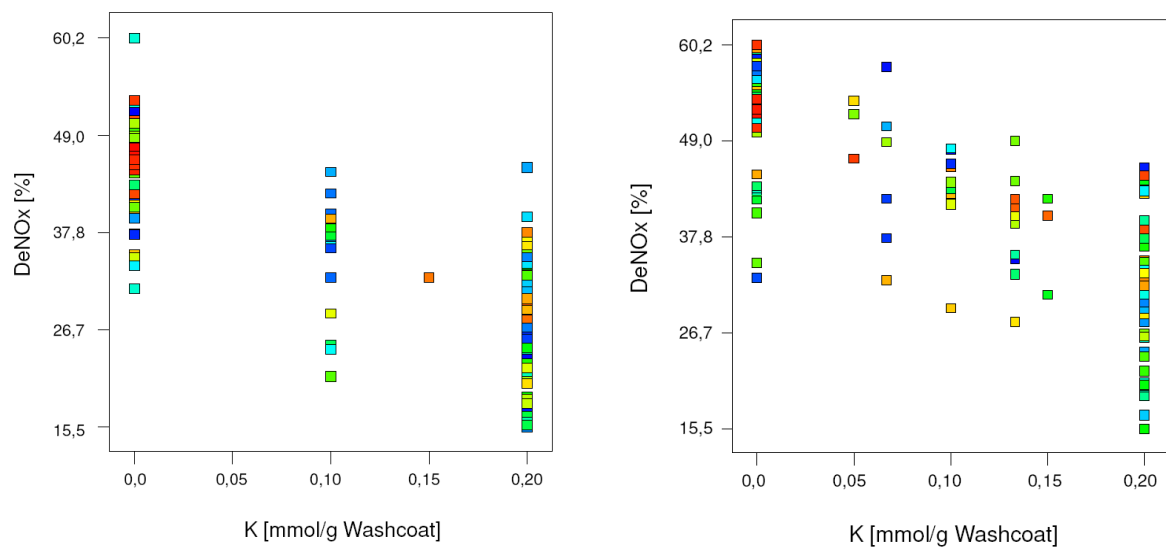


Abb. 101: Gewählte K-Gehalte bei der Anwendung eines quadratischen (links) bzw. eines kubischen Versuchsplans (rechts).

Das mittels eines kubischen Polynoms erhaltene Modell für die DeNOx-Aktivität zeigt eine zufriedenstellende Korrelation mit den experimentell erhaltenen Daten bei einer Temperatur von 350 °C, wie in Abbildung 102 dargestellt. Dies wird zusätzlich durch die vergleichbaren Aktivitäten der unvergifteten Katalysatoren deutlich.

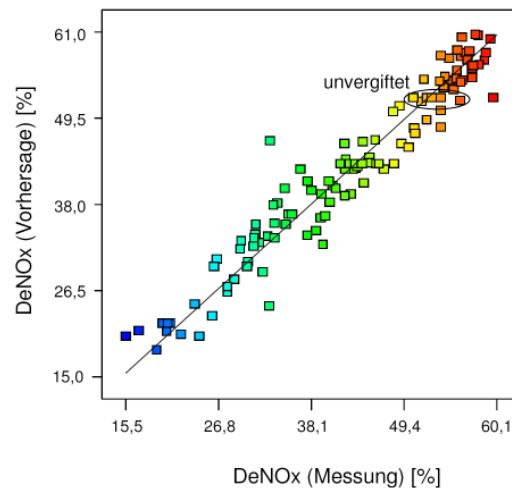


Abb. 102: Vorhersage des DeNOx-Modells bei Anwendung eines kubischen Polynoms zur Modellbildung bei 350°C. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 8 Vol% O<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> bei 50000 h<sup>-1</sup>; Vergiftung durch Imprägnierung eines 72 cpsi Monolithen.

Zudem wird im Normalverteilungsplot (Diagramm für kumulierte relative Häufigkeitsverteilungen) eine Normalverteilung der Residuen (Differenz zwischen Messwert und Modellwert) ersichtlich, die sich in einer Geraden zeigt. Die Auftragung der Residuen gegen die vorhergesagten Werte zeigt hingegen eine gute Verteilung der Residuen über ein gleichbleibend dickes horizontales Band, wodurch eine Varianzhomogenität angenommen bzw. ein konstanter Fehler ausgeschlossen werden kann. Das Modell kann somit für die Vorhersage der Wechselwirkungen der Giftkombinationen angewendet werden.

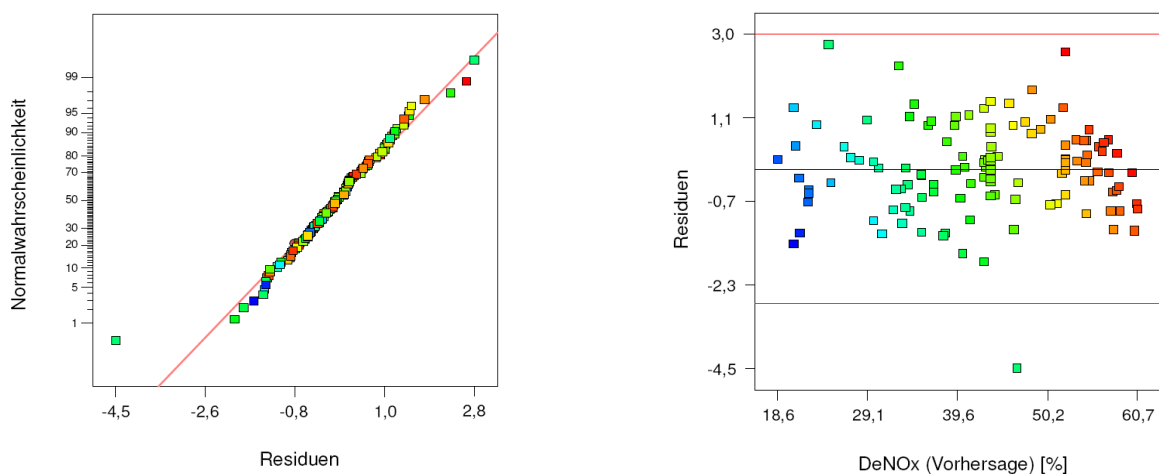


Abb. 103: Normalverteilungsplot (links) und ein Residuenplot (rechts) bei Anwendung eines kubischen Polynoms zur Modellbildung bei 350°C.



Das kubische Modell für die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität in einem 6-Komponentensystem bei einer Temperatur von 350 °C ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Das Modell weist dabei einen nicht signifikanten LOF-Wert (Lack-of-Fit = Anpassungsfehler des Modells) relativ zum reinen Fehler auf. Der Fehler des Modells bzw. die Quadratsummen der Residuen werden durch die Addition zweier Anteile, die Quadratsummen des reinen Fehlers und des Anpassungsfehlers des Modells, bestimmt. Der Anteil des letzt genannten Fehlers beschreibt hierbei die Abweichung der Gruppenmittelwerte (Replikate) von der Regressionsgeraden, der Anteil des reinen Fehlers wird durch die Abweichung der Einzelwerte vom jeweiligen Gruppenmittelwert ermittelt.

Die Zielgröße, die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität, kann beim Vorliegen eines Giftes bzw. einer Giftkombination mittels Gleichung (50) auf zwei Weisen berechnet werden:

- Einsetzen von absoluten Koeffizienten und Giftkonzentrationen mit der Einheit mmol/g in die Gleichung
- Einsetzen von kodierten Koeffizienten und kodierter Konzentrationen (einer Konzentration von 0 mmol/g Washcoat wurde eine -1, der maximalen Konzentration von 0,2 mmol/g Washcoat eine +1 zugeteilt) in die Gleichung. Bei dieser Vorgehensweise muss allerdings darauf geachtet werden, dass die Gifte mit einer Konzentration von 0 mmol/g dennoch mit der entsprechenden Kodierung von -1 in der Gleichung berücksichtigt werden.

Die nachfolgend vorgestellten Modelle wurden unter Nutzung möglichst weniger statistisch gesicherter Wechselwirkungen beschrieben um ihre Diskussion zu vereinfachen. Die relevanten Effekte wurden durch den Vergleich der Varianz der Stichprobe zur mittleren Varianz der Messung, die durch die Messung der Replikate erhalten wurde, bestimmt ( $F\text{-Test} = \sigma^2(\text{Stichprobe})/\sigma^2(\text{Messung})$ ). Dabei wurde ein Effekt als signifikant betrachtet, wenn  $p \text{ (Wahrscheinlichkeit)} > F: < 0,05$ . In diesem Fall liegt die Wahrscheinlichkeit bei 95%, dass dieser Effekt existiert; ein nicht signifikanter Term liegt bei  $p > F: > 0,1$  vor. Bei  $p > F \approx 0,1$  wurde jeder Einzelfall unter Berücksichtigung der vorherigen Ergebnisse geprüft und bei Hinweisen auf einen Effekt der Term als signifikant identifiziert.

Tab. 13: Modell für die DeNOx-Aktivität bei 350 °C.

350 °C, DeNOx <sub>unvergiftet</sub> = 53 %			
DeNOx [%] = DeNOx <sub>unvergiftet</sub> + $\sum_i a_i \cdot c_i^{x_i} + \sum_{i,j} a_{ij} \cdot c_i^{x_i} \cdot c_j^{x_j} + \sum_{i,j,k} a_{ijk} \cdot c_i \cdot c_j \cdot c_k$			
Effekt $c_i^{x_i}, c_i^{x_i} \cdot c_j^{x_j}, c_i^{x_i} \cdot c_j^{x_j} \cdot c_k^{x_k}$		$a_i, a_{ij}, a_{ijk}$	
0-0,2 mmol/g	P > F	DeNOx [%]	DeNOx [%] (kodiert)
* K	< 0,0001	-107,6	-10,9
* Ca	< 0,0001	-45,6	-6,2
* Zn	0,0003	-13,3	-1,3
* P <sup>#</sup>	0,2807	104,3	0,4
* S	< 0,0001	25,1	5,6
* K · Ca	0,0231	36,3	-0,9
* K · P	0,0020	-122,9	-1,2
* K · S	0,0708	195,2	0,7
* Ca · P <sup>#</sup>	0,3619	-584,6	-0,4
* Ca · S	0,0035	239,4	1,1
* P <sup>2</sup>	0,0388	-423,4	-1,5
* K · Ca · S	0,0034	-1260,4	-1,3
* Ca · P <sup>2</sup>	0,0038	2745,0	2,8
Achsenabschnitt		52,3	43,4

<sup>#</sup> Term nicht signifikant.

Das Modell identifizierte folgende Komponenten und Komponentenkombinationen als aktivitätssteigernd bzw. aktivitätsmindernd:

- **K, Ca, K/Ca, Zn** → aktivitätsmindernd
- S, P, K/S, K/P, Ca/S, Ca/P, Ca/K/S → aktivitätssteigernd

Hierbei prägen die rot markierten Komponenten bzw. Kombinationen diesen Effekt besonders stark aus, d.h. die Aktivität im untersuchten Bereich wird um (mindestens) 10% beeinflusst. Bei den aktivitätssteigernden Komponentenkombinationen wird dieser Effekt nur dann vorgefunden, wenn P und S in höheren Konzentrationen (0,1 mmol/g Katalysator) und Ca und K in geringen Konzentrationen vorliegen.

Neben der Identifizierung neuer relevanter Katalysatorgiftkombinationen bestätigte das Modell die in den vorherigen Kapiteln präsentierten Ergebnisse und zeigte einen starken desaktivierenden Effekt insbesondere von K, aber auch von Ca. Die Vergiftung des Katalysators resultierte aus der Verringerung der Katalysatoracidität und somit der Ammoniakspeicherfähigkeit infolge der Wechselwirkung des Kaliums

und Kalziums mit den Aktivzentren des Katalysators. Die Kombinationen der starken Gifte mit Sulfaten und Phosphaten führten hingegen zu einer abgeschwächten Vergiftungswirkung aufgrund der Regenerierung der Ammoniakspeicherfähigkeit des Katalysators. Dies konnte mittels  $\text{NH}_3$ -TPD-Experimenten unter Anwendung imprägnierter pulverförmiger Katalysatoren mit 0,3 mmol Ca/g Washcoat und 0,2 mmol  $\text{PO}_4^{3-}$ /g bzw. 0,3 mmol  $\text{SO}_4^{2-}$ /g Washcoat nachgewiesen werden.

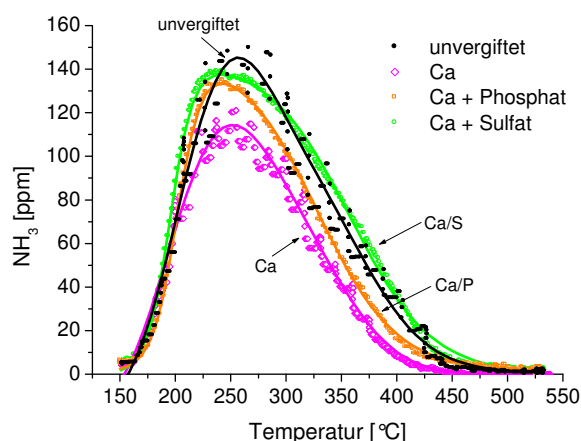


Abb. 104:  $\text{NH}_3$ -TPD-Kurven der Ca-vergifteten sowie eines frischen Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur;  $\text{NH}_3$ -Adsorptionstemperatur: 50°C, Heizrate: 10 K/min; Vergiftung durch Imprägnierung eines pulverförmigen Katalysators.

Der Ca-vergiftete Katalysator speicherte eine  $\text{NH}_3$ -Menge von 1,5 mL/g Katalysator. Die Zugabe einer  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - bzw. einer  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung und eine anschließende thermische Behandlung des Katalysators an Luft führten zu einer erhöhten adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Menge von 1,7 mL/g bzw. 2,1 mL/g Katalysator. Im Vergleich dazu wies der unvergiftete Katalysator eine  $\text{NH}_3$ -Menge von 1,9 mL/g Katalysator auf. Die Regeneration der  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit und damit einhergehend eine höhere Oberflächenbedeckung mit  $\text{NH}_3$ -Spezies kann auf die Bildung entsprechender Phosphate und Sulfate zurückgeführt werden. Diese sind zum einen in der Lage,  $\text{NH}_3$  aufgrund ihrer Brønstedacidität [97] zu adsorbieren und unterbinden zum anderen die Wechselwirkung von Ca mit den Aktivzentren des Katalysators. Dabei spielen diese Effekte eine deutlich größere Rolle als mögliche negative Effekte der gebildeten Sulfate und Phosphate auf der Katalysatoroberfläche im Zuge der Beeinflussung der Katalysatortextur. Die folgende Tabelle zeigt die  $\text{N}_2$ -Physisorptionsergebnisse der für die  $\text{NH}_3$ -TPD-Untersuchungen eingesetzten Katalysatoren. Allerdings sei an dieser Stelle

vermerkt, dass hohe Ca-Sulfat- und Phosphatkonzentrationen zur starken Katalysatoraktivitätsabnahme führen würden, wie im Fall der Vergiftung durch P gezeigt. Die hier eingesetzten Konzentrationen waren zu gering, um solche Effekte zu beobachten

Tab. 14: Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorptionsuntersuchungen.

Katalysator	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	mittl. Porendurchmesser [nm]
unvergiftet_P	56	0,26	18
Ca1,2_0,6PT/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _P_IW	49	0,24	19
Ca1,2_1ST/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _P_IW	49	0,25	20

Eine weitere Illustration der Regenerierung der NH<sub>3</sub>-Adsorptionskapazität und damit einhergehend eine erhöhte DeNO<sub>x</sub>-Aktivität der K- und/oder Ca-vergifteter Katalysatoren in Anwesenheit von Sulfaten erfolgt in den folgenden Abbildungen. Bei diesen Abbildungen handelt es sich um sogenannte Konturliniendiagramme, die eine graphische Darstellung der mit der Regressionsfunktion berechneten Werte in Abhängigkeit zweier Giftkonzentrationen zeigen (restliche Einflussfaktoren bleiben konstant). Die unterschiedlichen Aktivitäten werden hierbei durch Farbverläufe und Konturstufen (zum Ablesen der Aktivität) abgebildet, mit ansteigender Aktivität von blau nach rot. Hierbei sind die Aktivitäten ohne (Abb. 105, oben) und mit 0,2 mmol S/g Washcoat (Abb. 105, links) gezeigt. Es wird eine starke Desaktivierung des Katalysators sichtbar, wenn neben dem Ca und K kein Sulfat vorliegt; der Katalysator weist lediglich eine DeNO<sub>x</sub>-Aktivität von 25% bei einer Kombination von 0,2 mmol Ca und K/g Washcoat auf. Liegt hingegen Sulfat neben den beiden Giften vor, so steigt die Katalysatorperformance um 12%. Ein Aktivitätsanstieg gegenüber dem unvergifteten Katalysator (DeNO<sub>x</sub>: 53%) wird sogar bei geringen K- und hohen Ca-Konzentrationen in Kombination mit Sulfat ersichtlich. Die Zugabe von Phosphat hat einen deutlich geringeren Einfluss auf die Vergiftungswirkung der Kombination K/Ca sowie der einzelnen Gifte. Es werden geringfügig höhere DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten (55%) im Vergleich zum unvergifteten Katalysator bei minimalen Giftkonzentrationen von 0,01 mmol/g Washcoat ersichtlich (Abb. 105, rechts).

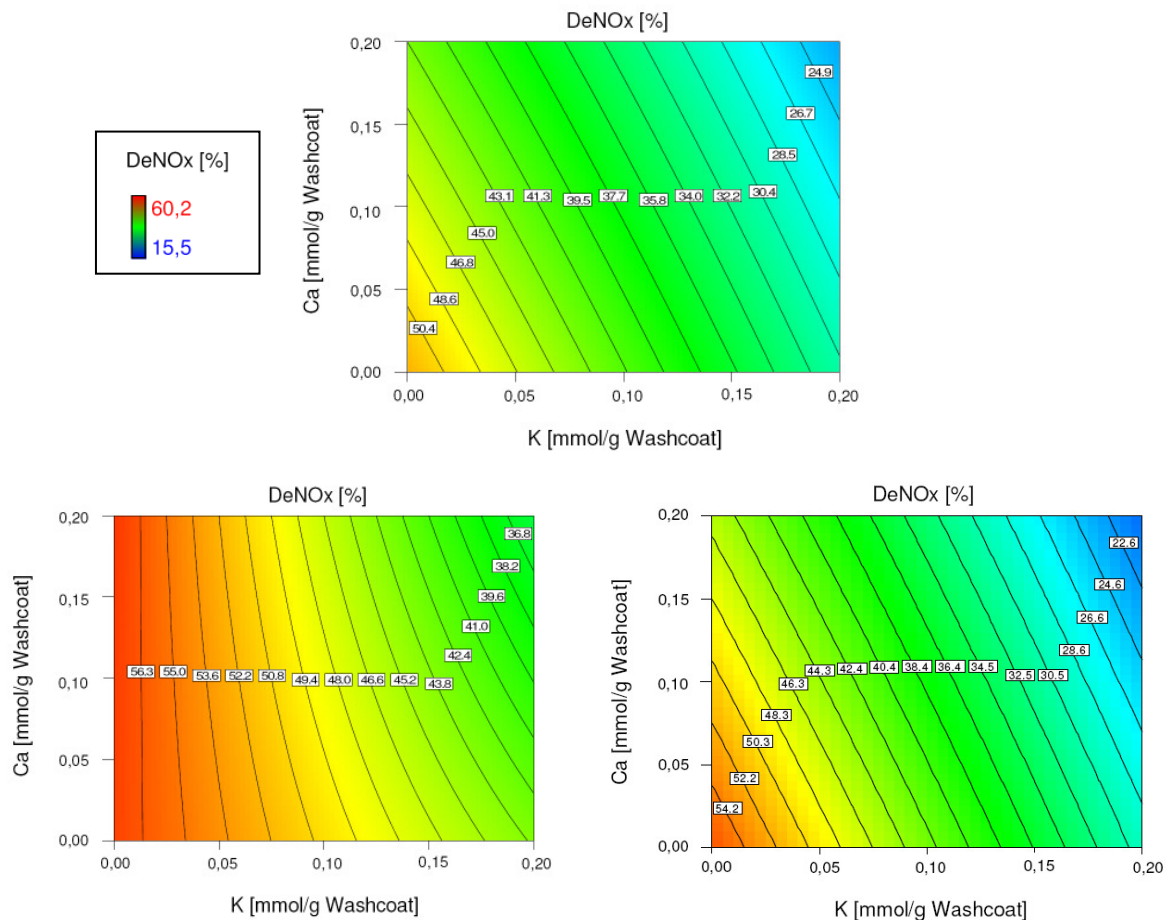


Abb. 105: Illustration der DeNOx-Aktivität als Funktion der Ca- und K-Beladung bei 350 °C ohne (oben) und mit der Zugabe von Sulfat (links) bzw. Phosphat (rechts).

Das Modell zeigt des Weiteren einen geringen Effekt des Phosphors im untersuchten Konzentrationsbereich. Dies ist in einer sehr guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur Vergiftung des auf Vanadiumpentoxid basierenden Katalysators durch Phosphor im Kapitel 5.4.8, das erst eine desaktivierende Wirkung aufweist, wenn eine kritische P-Konzentration überschritten wird. Dabei erfolgt die Bildung von Phosphaten auf der Katalysatoroberfläche, wodurch die Aktivzentren des Katalysators bedeckt werden und somit während der SCR-Reaktion nicht zur Verfügung stehen. Die P-Konzentrationen, die bei der Untersuchung der Wechselwirkungen in einem 6-Komponentensystem eingesetzt wurden, sind mit einem Maximum von 0,2 mmol/g Washcoat zu gering, um solch eine Desaktivierung hervorzurufen. Auf den Einsatz von höheren Giftkonzentrationen musste allerdings im Allgemeinen infolge sehr starker Katalysator-desaktivierung verzichtet werden. Eine sehr starke Vergiftung durch

bereits eine Komponente würde mit hoher Wahrscheinlichkeit die Wechselwirkungen mit anderen Komponenten überdecken.

Das Modell für die DeNOx-Aktivität bei einer Temperatur von 450°C zeigt die folgende Tabelle. Dabei weist es einen nicht signifikanten Anpassungsfehler des Modells relativ zum reinen Fehler auf.

Tab. 15: Modell für die DeNOx-Aktivität bei 450°C.

450 °C, DeNOx <sub>unvergiftet</sub> = 69,5 %			
DeNOx [%] = DeNOx <sub>unvergiftet</sub> + $\sum_i a_i \cdot c_i^{x_i} + \sum_{i,j} a_{ij} \cdot c_i^{x_i} \cdot c_j^{x_j} + \sum_{i,j,k} a_{ijk} \cdot c_i \cdot c_j \cdot c_k$			
Effekt $c_i^{x_i}, c_i^{x_i} \cdot c_j^{x_j}, c_i \cdot c_j \cdot c_k$		$a_i, a_{ij}, a_{ijk}$	
0-0,2 mmol/g	P > F	DeNOx [%]	DeNOx [%] (kodiert)
* K	< 0,0001	-236,3	-15,9
*Ca	< 0,0001	-87,0	-5,0
* Zn	0,0022	95,9	-1,5
*Cu	0,0007	-19,3	-1,7
* P <sup>#</sup>	0,2465	26,2	1,3
* S	0,0072	19,0	3,3
* K · Ca	0,0360	61,9	-1,1
* K · Cu <sup>#</sup>	0,5170	91,0	0,4
* K · P	0,0040	-160,2	-1,6
* K · S <sup>#</sup>	0,1480	532,2	0,8
* Ca · Cu	0,0578	-6,1	1,0
* Ca · P <sup>#</sup>	0,7464	76,0	-0,2
* Ca · S <sup>#</sup>	0,4915	323,3	0,4
* Zn · S <sup>#</sup>	0,6017	-540,9	0,3
* Cu · S	0,0023	-3,1	-1,7
* K <sup>2</sup>	0,0111	294,1	2,9
* Ca <sup>2#</sup>	0,7079	180,0	-0,4
* Zn <sup>2</sup>	0,0165	-569,9	-2,9
* P <sup>2#</sup>	0,4083	-86,3	0,9
* K · Ca · Cu	0,0773	1103,7	1,1
* K · Ca · S	< 0,0001	-2862,3	-2,9
* K · Cu · S	0,0061	-1664,6	-1,7
* Ca <sup>2</sup> · P	0,0953	-2217,1	-2,2
* Ca · P <sup>2#</sup>	0,1933	1749,0	1,8
* Zn <sup>2</sup> · S	0,0424	2845,5	2,9
Achsenabschnitt		68,5	49,3

<sup>#</sup> Term nicht signifikant.

Des Weiteren zeigt das erhaltene Modell für die DeNOx-Aktivität bei 450°C eine zufriedenstellende Korrelation mit den experimentell erhaltenen Daten.

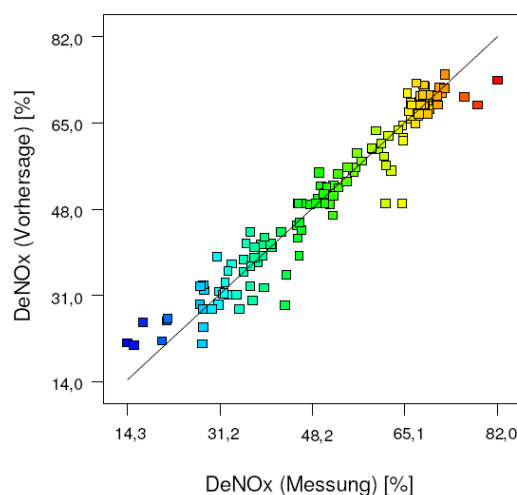


Abb. 106: Vorhersage des DeNOx-Modells bei Anwendung eines kubischen Polynoms zur Modellbildung bei 450°C. Reaktionsbedingungen: 1000 vppm NO, 1000 vppm NH<sub>3</sub>, 1000 vppm CO, 5 Vol% CO<sub>2</sub>, 8 Vol% O<sub>2</sub>, 5 Vol% H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> bei 50000 h<sup>-1</sup>; Vergiftung durch Imprägnierung eines 72 cpsi Monolithen.

Das Modell für die DeNOx-Aktivität bei 450°C zeigt eine Vielzahl an identischen signifikanten Wechselwirkungen zum Modell bei 350°C, die vor allem bei den Komponenten K, Ca und Kombinationen aus K, Ca, P und S ersichtlich werden. Daneben weist das Modell bei 450°C viele weitere signifikante Wechselwirkungen auf, die vor allem die Komponente Cu beinhalten. In diesen Fällen wird der Einfluss des Kupfers infolge einer erhöhten N<sub>2</sub>O-Bildung deutlich, woraus eine Abnahme der DeNOx-Aktivität resultiert. Somit führt eine Kombination aus 0,2 mmol K/g Washcoat und einer identischer Cu-Menge zu einer deutlichen Aktivitätsabnahme (Abb. 107, oben). Der vergiftete Katalysator weist einen NO<sub>x</sub>-Umsatz von 33,5 % (unvergiftet: 69,5 %) auf. Eine Zugabe von 0,2 mmol S/g Washcoat führt allerdings zu einer verminderten Vergiftungswirkung der Giftkombination K/Cu, so dass letztendlich eine Aktivität von 46% erhalten wird (Abb. 107, links). Im Fall des Kaliums kann die NH<sub>3</sub>-Speicherfähigkeit des Katalysators analog zu der Vergiftung durch Ca (Abb. 104) durch die Bildung von K-Sulfaten teilweise regeneriert werden. Die Sulfate verhindern hierbei die Wechselwirkung des Katalysatorgiftes mit den Aktivzentren des Katalysators, woraus eine verminderte desaktivierende Wirkung des Kaliums resultiert [97]. In Abwesenheit von K wird zudem ein weiterer Aktivitätsanstieg des Katalysators, abhängig von der Cu-Beladung, auf bis zu 70% beobachtet (Abb. 107, links). Die Kombination aus K, Cu und Ca führt hingegen zu

Aktivitätseinbußen im gesamten Konzentrationsbereich; in diesem Fall liegen 3 Katalysatorgifte vor (Abb. 107, rechts).

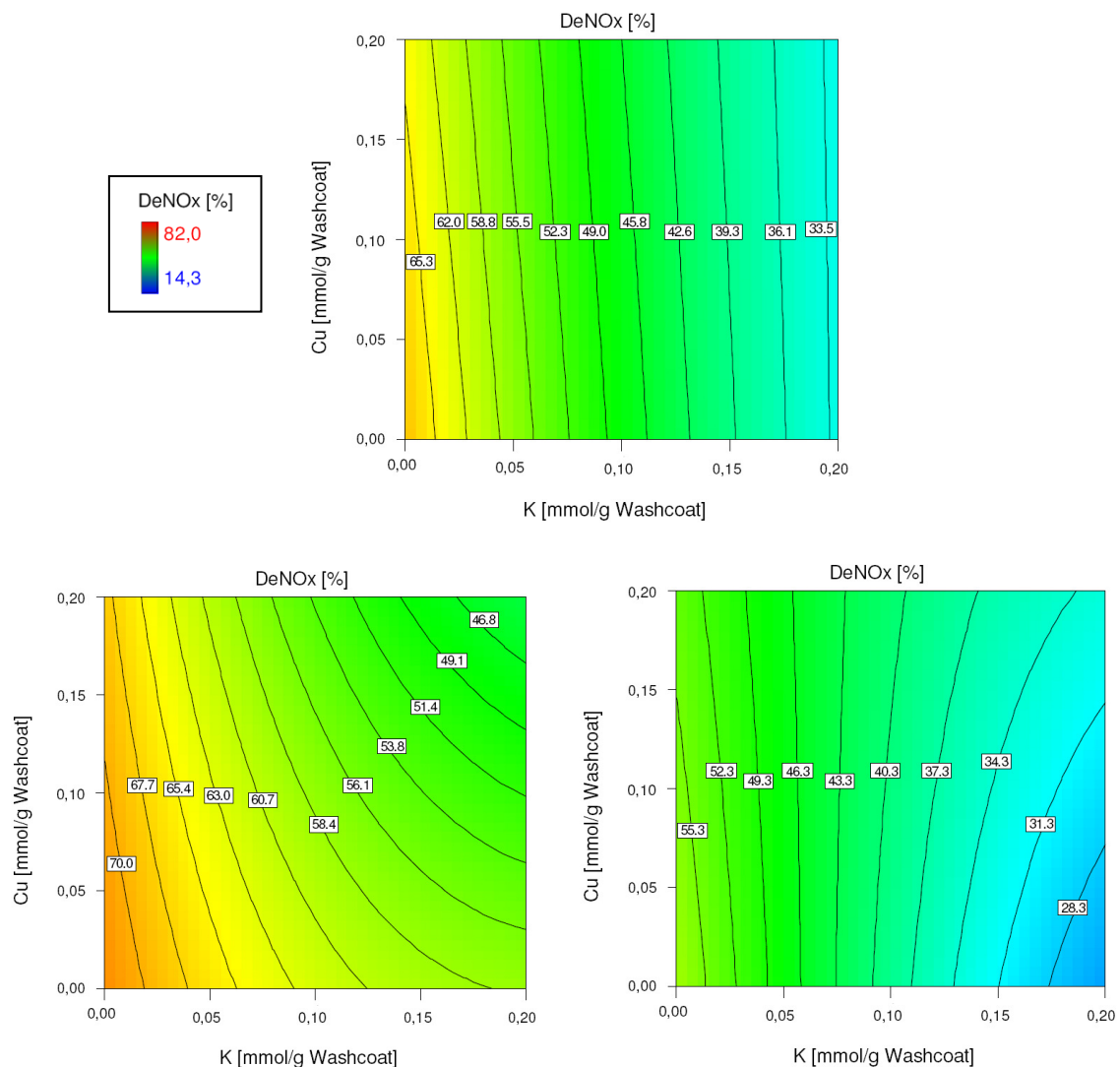


Abb. 107: Illustration der DeNOx-Aktivität als Funktion der Cu- und K-Beladung bei 450 °C ohne (oben) und mit der Zugabe von Sulfat (links) bzw. Kalzium (rechts).

Das Modell identifizierte somit folgende zusätzliche Komponentenkombinationen als aktivitätsmindernd bei 450 °C:

- K/Cu, Ca/Cu, Ca/K/Cu → aktivitätsmindernd

Diese Giftkombinationen führen zu Aktivitätseinbußen von mindestens 10% im untersuchten Konzentrationsbereich. Das Modell bestätigt außerdem das geringfügige Desaktivierungspotential des Kupfers bei einer maximalen Cu-Beladung von 0,2 mmol/g Washcoat, das bereits in Abbildung 76 (rechts) bei der



Diskussion der Ergebnisse zur Vergiftung durch die Übergangsmetalle ersichtlich wurde. In der oberen Abbildung 107 werden NO<sub>x</sub>-Umsätze von 62 % bis 68 %, abhängig von der Cu-Menge (ohne K), deutlich. Der unvergiftete Katalysator weist hingegen eine DeNO<sub>x</sub>-Aktivität von 69,5 % auf. Die abnehmenden Aktivitäten mit zunehmender Cu-Beladung sind auf eine erhöhte N<sub>2</sub>O-Bildung zurückzuführen, die ebenfalls mittels eines Modells beschrieben werden kann. Das Modell für die Produktion von N<sub>2</sub>O bei einer Temperatur von 450 °C ist in der folgenden Tabelle gegeben.

Tab. 16: Modell für die N<sub>2</sub>O-Bildung bei 450 °C.

450 °C, N <sub>2</sub> O <sub>unvergiftet</sub> = 10 vppm			
$N_2O [vppm] = N_{2O_{unvergiftet}} + \sum_i a_i \cdot c_i + \sum_{i,j} a_{ij} \cdot c_i \cdot c_j$			
Effekt c <sub>i</sub> , c <sub>i</sub> · c <sub>j</sub>		a <sub>i</sub> , a <sub>ij</sub>	
0-0,2 mmol/g	P > F	N <sub>2</sub> O [vppm]	N <sub>2</sub> O [vppm] (kodiert)
* K	< 0,0001	-7,4	-3,8
* Ca	0,0007	6,4	-0,8
* Cu	< 0,0001	177,1	12,4
* P	< 0,0001	-3,4	-1,5
* S	< 0,0001	-6,9	1,2
* K · Ca	0,0320	-51,7	-0,5
* K · Cu	< 0,0001	-387,1	-3,9
* K · P	0,0282	52,8	0,5
* K · S	0,0005	83,8	0,8
* Ca · Cu	0,0004	-88,0	-0,9
* Cu · P	< 0,0001	-169,8	-1,7
* Cu · S	< 0,0001	109,5	1,1
Achsenabschnitt		10,0	22,1

Bei der Modellbildung wurde ein signifikanter Anpassungsfehler des Modells relativ zum reinen Fehler bestimmt. Dies scheint zunächst auf eine Modellschwäche infolge zu weniger Modellterme hinzuweisen. Der Fehler des Modells bzw. die Quadratsummen der Residuen werden durch die Addition zweier Anteile, die Quadratsummen des reinen Fehlers und des Anpassungsfehlers des Modells, bestimmt. Der Anteil des letzt genannten Fehlers beschreibt hierbei die Abweichung der Gruppenmittelwerte (Replikate) von der Regressionsgeraden, der Anteil des reinen Fehlers wird durch die Abweichung der Einzelwerte vom jeweiligen Gruppenmittelwert ermittelt. Beim Vorliegen vergleichbarer N<sub>2</sub>O-Gehalte identischer Katalysatorgiftkombinationen wird der reine Fehler sehr klein, wodurch der

Anpassungsfehler des Modells eine wesentliche Rolle spielt. Dieser signifikante Fehler ist somit in diesem Fall nicht auf eine Modellschwäche, sondern auf eine Messung in sehr guter Güte und damit einhergehend auf identische  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalte identischer Katalysatorgiftkombinationen zurückzuführen. Die Auftragung der vorhergesagten gebildeten  $\text{N}_2\text{O}$ -Mengen gegen die gemessenen Werte bei  $450^\circ\text{C}$  zeigt somit auch eine sehr gute Korrelation.

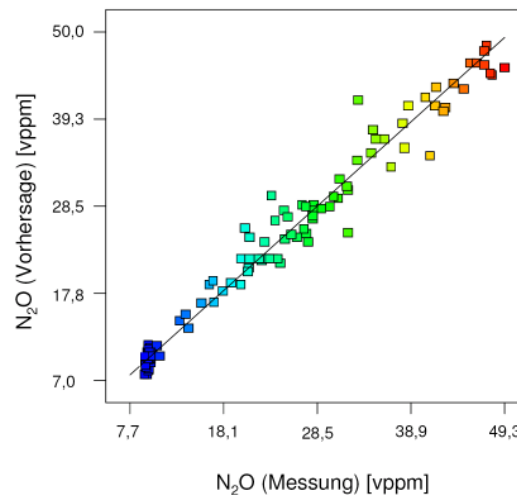


Abb. 108: Vorhersage des  $\text{N}_2\text{O}$ -Modells bei  $450^\circ\text{C}$ . Reaktionsbedingungen: 1000 vppm  $\text{NO}$ , 1000 vppm  $\text{NH}_3$ , 1000 vppm  $\text{CO}$ , 5 Vol%  $\text{CO}_2$ , 8 Vol%  $\text{O}_2$ , 5 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  bei  $50000\text{ h}^{-1}$ ; Vergiftung durch Imprägnierung eines 72 cpsi Monolithen.

Das Modell identifizierte folgende Komponenten und Komponentenkombinationen als fördernd bzw. hemmend hinsichtlich der  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung:

- **Cu** →  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung steigt
- K/Cu, P/Cu →  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung geringer im Vergleich zu Cu  
(trotz Cu im Katalysatorsystem)

Das Modell zeigt einen erheblichen Anstieg in der  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung von bis zu 45 vppm bei der Katalysatorvergiftung mit Cu. Dies ist in der folgenden Abbildung bei einer Cu-Beladung von 0,2 mmol/g Washcoat ersichtlich. Der unvergiftete Katalysator weist hingegen eine gebildete Menge von 10 vppm auf. Des Weiteren zeigt das Modell und somit auch das Konturliniendiagramm (Abb. 109) eine Abnahme der  $\text{N}_2\text{O}$ -Mengen mit zunehmendem K-Gehalt des Cu-vergifteten Katalysators. Dies erfolgt simultan zu abnehmenden DeNO<sub>x</sub>-Aktivitäten der vergifteten Katalysatoren,

wie in der oberen Abbildung 107 im Fall des K/Cu-System verdeutlicht. Beide Reaktionen, sowohl die SCR-Reaktion als auch die  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung, erfordern eine Adsorption des Ammoniaks an den Vanadiumzentren des Katalysators [43, 44, 48]. Dies wird jedoch durch starke Katalysatorgifte wie K im Zuge der Herabsetzung der Katalysatoracidität erschwert, der Katalysator wird deaktiviert.

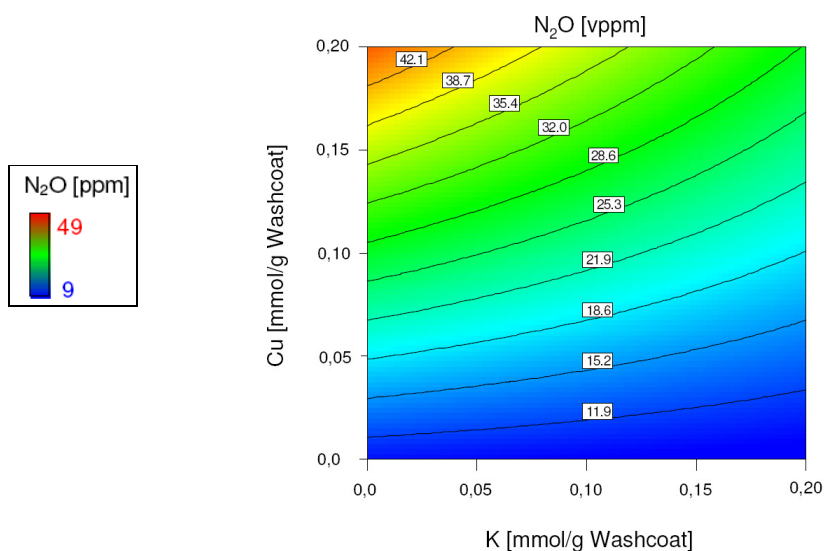


Abb. 109: Illustration der  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung als Funktion der K/Cu-Beladung bei 450 °C.

Die Einzelkomponenten haben hingegen keinen wesentlichen Einfluss auf die  $\text{N}_2\text{O}$ -Produktion, wie bereits in den vorherigen Kapiteln zur Untersuchung der Vergiftungswirkung einzelner Komponenten gezeigt. Ebenso verhält es sich mit unterschiedlichen Katalysatorgiftkombinationen bei Ausschluss des Kupfers.

## 6 Zusammenfassung

Die Untersuchungen der chemischen Desaktivierung von  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$ -Katalysatoren sind von großem industriellem Interesse, insofern Untersuchungen der Langzeitstabilität neu entwickelter Katalysatoren in der Industrie häufig in Motorprüfständen meist unter Anwendung von synthetischen Abgasen erfolgen. Dieses Verfahren bildet allerdings die Realität sehr unzureichend ab, denn hierbei spielen nur hydrothermale Alterungsvorgänge des Katalysators eine relevante Rolle. Im realen Betrieb, d. h. bei der Alterung eines Katalysators unter Anwendung eines realen Abgases, wird hingegen eine Desaktivierung im drastischeren Ausmaß erhalten, die auf die Agglomeration der im Abgas enthaltenen Komponenten zurückgeführt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Vergiftungspotential ausgewählter Komponenten auf die Katalysatorperformance der  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$ -Katalysatoren, die in der Abgasnachbehandlung zum Einsatz kommen und hierbei die Stickoxide mittels Ammoniak reduzieren, untersucht. Dabei wurden folgende Ziele verfolgt:

1. Entwicklung und Aufbau einer Technologieplattform zur Vergiftung der Katalysatorsegmente durch Aerosole und ihrer Testung.
2. Identifizierung der Vergiftungswirkung ausgewählter Einzelkomponenten, die im Realfall durch das Abgasnachbehandlungssystem durchgesetzt werden, unter Anwendung und Vergleich zweier Arten der Giftaufbringung (Imprägnierung und Aerosol).
3. Untersuchung von kumulativen Wechselwirkungen unterschiedlicher Katalysatorgiftkombinationen auf die Katalysatoraktivität und -selektivität.

Die Entwicklung und der Aufbau einer Apparatur zur Aerosolvergiftung gestatteten die Vergiftung dreier (unterschiedlicher) Katalysatorsegmente. Dabei gewährleiste die Kombination aus der Teilung des Aerosolstroms sowie die Einstellung der einzelnen Aerosolströme mittels Blenden eine einheitliche Vergiftung aller gleichzeitig vergifteten Katalysatoren und erhöhte somit den Probendurchsatz. Eine identische aufgebrauchte Giftmenge konnte bei der Vergiftung dreier auf Vanadiumpentoxid basierenden Katalysatoren mittels RFA nachgewiesen werden.

Eine Vergiftungszeit von 50 Stunden simulierte hierbei die Katalysatoralterung nach 100000 km.

Die Bestimmung der Katalysatorperformance aerosolvergifteter Katalysatoren erfolgte unter realitätsnahen Bedingungen, in einem komplexen synthetischen Abgas, in einer zweiten neu entwickelten Apparatur. Hierbei ermöglichte diese Apparatur aufgrund ihrer automatisierten Messprozedur ebenfalls einen erhöhten Probendurchsatz. Diese Messprozedur gestattete neben der Untersuchung der Umsetzung von  $\text{NO}_x$  mittels  $\text{NH}_3$  sowie der Bestimmung der  $\text{N}_2$  bzw. der  $\text{N}_2\text{O}$ -Selektivität die Beantwortung komplexer Fragestellungen, wie der durch die Katalysatoren gespeicherten  $\text{NH}_3$ -Menge, die einen wesentlichen Einfluss auf die Katalysatorperformance aufweist.

Die Aufbringung der potentiellen Katalysatorgifte auf den katalytisch aktiven Washcoat erfolgte sowohl durch eine Imprägnierungsprozedur als auch über Aerosole. Diese beiden Arten der Giftaufbringung spiegeln Grenzfälle der Giftablagerung im realen katalytischen Abgassystem dar, insofern der Katalysator beim Kaltstart oder bei Abkühlungsvorgängen benetzt wird; die unter Motorlast vorherrschende Giftaufbringung wird mittels Aerosolen abgebildet.

Die Untersuchung der Giftwirkung wurde für insgesamt 9 Komponenten durchgeführt. Bei den potentiellen Katalysatorgiften handelt es sich um die (Erd-)Alkalimetalle sowie um Cr, Cu, P, S und Zn. Diese Elemente werden durch das reale katalytische Abgasnachbehandlungssystem als Verunreinigungen im Biodiesel (K, Na, P) oder in der Harnstofflösung (K, Na, Ca, Mg) sowie als Additive in Schmierölen (Ca, Mg, P, S, Zn) oder durch Motorabrieb (Cu) durchgesetzt.

Natrium und Kalium fungieren als starke Katalysatorgifte. Dies resultiert aus der deutlichen Herabsetzung der Katalysatoracidität, die eine verringerte  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit zur Folge hat. Eine ausreichende adsorbierte  $\text{NH}_3$ -Menge auf dem Katalysator ist allerdings für eine hohe Katalysatoraktivität erforderlich, denn die  $\text{NH}_3$ -Adsorption stellt den ersten Schritt des Reaktionsmechanismus dar. Die adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Spezies reagieren mit schwach gebundenem bzw. mit gasförmigem NO gemäß der SCR-Reaktion zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Katalysatorgifte

koordinieren an die Aktivzentren und stabilisieren die brønstedsauren Zentren des Katalysators, so dass eine  $\text{NH}_3$ -Adsorption erschwert oder gar unmöglich wird.

Die Vergiftungswirkung nimmt in der Reihenfolge  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Na} < \text{K}$  zu. Bei der Vergiftung durch die (Erd-) Alkalimetalle spielte die Gifteinbringung eine untergeordnete Rolle; bei identischen Giftgehalten und Reaktionsbedingungen wurden vergleichbare Katalysatoraktivitäten bestimmt.

Im Fall der Vergiftung durch Zn wurde eine geringe Anhaftung der erzeugten Partikel auf der Katalysatoroberfläche ersichtlich. Allerdings führte dieser geringer Giftgehalt bereits zu einer relativ starken Katalysator-desaktivierung im Zuge der Verringerung der Katalysatoroberfläche und der Porenblockierung sowie einer Herabsetzung der  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit.

Phosphor weist neben den (Erd-)Alkalimetallen ebenfalls ein hohes Desaktivierungspotential auf. Allerdings müssen hier im Vergleich zu den Alkalimetallen hohe P-Konzentrationen vorliegen, der Katalysator wies eine gewisse P-Aufnahmekapazität („Puffer“) auf. Bei der Überschreitung eines „kritischen“ P-Gehaltes wurden erhöhte Mengen an P-Verbindungen auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden bzw. gebildet, die die Katalysatoracidität erhöhten. Gleichzeitig führten diese Verbindungen allerdings zu einer drastischen Verringerung der Katalysatoroberfläche im Zuge der Porenblockierung sowie der Bedeckung der Aktivspezies des Katalysators, die die Ursache der Katalysator-desaktivierung darstellen. Dabei resultierte die Giftaufbringung durch Aerosole in einer stärkeren Vergiftung im Vergleich zur Imprägnierung. Letztere Methode führte zu einer Gleichverteilung des Phosphors im Porensystem des Katalysators, wodurch hohe P-Mengen an der Oberfläche, wie im Fall der Aerosolvergiftung, vermieden wurden.

Zn und insbesondere P sind in der Lage, die Redox Eigenschaften des Katalysators zu verändern. Die V(IV)-Zentren werden durch diese Komponenten stabilisiert und eine Rückoxidation der reduzierten Spezies zu V(V)-Spezies unterdrückt. Allerdings spielt diese Tatsache als Vergiftungswirkung eine untergeordnete Rolle.

Schwefel allein als Sulfat wies hingegen keinen wesentlichen Einfluss auf die Katalysatorperformance auf.

Die Übergangsmetalle Cr und Cu sind moderate Katalysatorgifte. Ihr negativer Einfluss auf die Katalysatorperformance lag in der erhöhten Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$ . Bei der Vergiftung durch eine Imprägnierungsprozedur wurden bei Giftgehalten von 2 Ma.%  $\text{N}_2\text{O}$ -Selektivitäten von 10% (Cu) bzw. 17% (Cr) beobachtet. Gleichzeitig zeigten  $\text{NH}_3$ -TPD-Experimente veränderte  $\text{NH}_3$ -Adsorptionseigenschaften im Vergleich zum frischen Katalysator auf. Die aerosolvergifteten Katalysatoren wiesen deutlich geringere Cr- und Cu-Gehalte und damit einhergehend geringere  $\text{N}_2\text{O}$ -Selektivitäten von bis zu 4% auf, allerdings zeigte der Vergleich der Aktivitäten und Selektivitäten beider Vergiftungsarten bei identischen Giftgehalten und Reaktionsbedingungen eine vergleichbare Katalysatorperformance.

Mittels statistischer Versuchsplanung (DoE, Design of Experiments) erfolgten die Untersuchungen von kumulativen Wechselwirkungen in einem 6-Komponentensystem mit den potentiellen Katalysatorgiften K, Ca, Zn, Cr, P und S unter Berücksichtigung von bis zu 5 Konzentrationen. Diese Untersuchungen spielten eine bedeutende Rolle insofern unterschiedliche Katalysatorgifte gleichzeitig durch das reale Abgasnachbehandlungssystem gelangen. Denkbar sind somit sich gegenseitig beeinflussende Wechselwirkungen einiger Komponentenkombinationen, die in einer verringerten oder verstärkten Vergiftungswirkung resultieren.

Kalzium und Kalium weisen eine verminderte desaktivierende Wirkung in Anwesenheit von Sulfat bzw. Phosphat bei einer Temperatur von 350 °C auf. Dies ist auf die Regenerierung der  $\text{NH}_3$ -Speicherfähigkeit im Zuge der Bildung von entsprechenden K- bzw. Ca- Phosphaten/Sulfaten zurückzuführen, die eine Wechselwirkung der Katalysatorgifte mit den Aktivzentren des Katalysators unterbinden.

Kalium reduziert in Kombination mit Kupfer bei einer Temperatur von 450 °C die Katalysatoraktivität sowie infolge einer erhöhten  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung die  $\text{N}_2$ -Selektivität. Sowohl die SCR-Reaktion als auch die  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung erfordern eine  $\text{NH}_3$ -Adsorption, die durch die Vergiftungskomponenten Kalium erschwert oder verhindert wurde.

Neben der Untersuchung kumulativer Wechselwirkungen bei der Giftaufbringung durch Imprägnierung sollten diese Untersuchungen mit der Giftaufbringung durch Aerosole durchgeführt werden, um den Einfluss der Vergiftungsart auf die Katalysatorperformance und die kumulativen Wechselwirkungen zu bestimmen. Womöglich könnten unterschiedliche Konzentrationsprofile der Gifte im katalytisch aktiven Washcoat zu veränderten Wechselwirkungen im Vergleich zur Imprägnierung führen. Dies würde allerdings eine sehr umfangreiche und zeitaufwendige Untersuchung erfordern, wenn man pro Katalysatorgiftkombination eine Alterungsdauer von 50 h berücksichtigt. Die durchgesetzten Giftmengen müssten somit drastisch erhöht werden, um die Alterungsdauer zu minimieren. Bei der Durchführung von 100 Experimenten wäre dies allerdings immer noch eine immense Untersuchungsreihe.



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Groote, Public Health and Food Safety, Brüssel, 2005.
- [2] [http://www.bmu.de/klimaschutz/internationale\\_klimapolitik/kyoto\\_protokoll/doc/20226.php](http://www.bmu.de/klimaschutz/internationale_klimapolitik/kyoto_protokoll/doc/20226.php)
- [3] <http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm>
- [4] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, 1995, S. 520-526.
- [5] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, 1995, S. 693.
- [6] G. Busca, M. A. Larrubia, L. Arrighi, G. Ramis, *Catal. Today* **2005**, 107-108, 139.
- [7] [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)
- [8] MAN Nutzfahrzeuge Gruppe, G. Raab, VÖV-Fachtagung, Schweiz, 2005.
- [9] G. J. K. Acres, B. Harrison, *Top. Catal.* **2004**, 28, 3.
- [10] Römpp Lexikon Chemie, 10. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1997, S.1044.
- [11] [http://www.iwr.uni-heidelberg.de/groups/reaflow/user/wbessler/forschung/d\\_abgas.html](http://www.iwr.uni-heidelberg.de/groups/reaflow/user/wbessler/forschung/d_abgas.html)
- [12] E. Fridell, A. Amberntsson, L. Olsson, A. W. Grant, M. Skoglundh, *Top. Catal.* **2004**, 30/31, 143.
- [13] S. Elbouazzaoui, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, *Top. Catal.* **2004**, 30/31, 493.
- [14] C. Sedlmair, K. Seshan, A. Jentys, J. A. Lercher, *Catal. Today* **2002**, 75, 413.
- [15] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today* **1991**, 10, 57.
- [16] W. Held, A. König, T. Richter, L. Puppe, *SAE Paper* 900 496 **1990**.
- [17] M. Shelef, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 209.
- [18] A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, Z. Schay, Zs. Koppány, A. B. Hungria, A. Fuerte, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, *Top. Catal.* **2004**, 30/31, 65.
- [19] V. Houel, D. James, P. Millington, S. Pollington, S. Poulston, R. Rajaram, R. Torbati, *J. Catal.* **2005**, 230, 150.

- [20] V. Houel, P. Millington, S. Pollington, S. Poulston, R. Rajaram, A. Tsolakis, *J. Catal.* **2006**, *114*, 334.
- [21] M. D. Amiridis, T. Zhang, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environmental* **1996**, *10*, 203.
- [22] Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *30*, 3.
- [23] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3727.
- [24] E. Jobson, *Top. Catal.* **2004**, *28*, 191.
- [25] J. L. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani, *J. Catal.* **1995**, *155*, 117.
- [26] G. T. Went, L.-J. Leu, A. T. Bell, *J. Catal.* **1992**, *134*, 479.
- [27] C. Cristiani, P. Forzatti, G. Busca, *J. Catal.* **1989**, *116*, 586.
- [28] T. Machej, J. Haber, A. M. Turek, I. E. Wachs, *Appl. Catal.* **1991**, *70*, 115.
- [29] I. Giakoumelou, C. Fountzoula, C. Kordulis, S. Boghosian, *J. Catal.* **2006**, *239*, 1.
- [30] L. Lietti, P. Forzatti, F. Bregani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3884.
- [31] M. C. Paganini, L. D. Acqua, E. Giamello, L. Lietti, P. Forzatti, G. Busca, *J. Catal.* **1997**, *166*, 195.
- [32] R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.* **2001**, *201*, 145.
- [33] A. Ribera, I. W. C. E. Arends, S. de Vries, J. Pérez-Ramiírez, R. A. Sheldon, *J. Catal.* **2000**, *195*, 287.
- [34] P. K. Roy, G. D. Pirngruber, *J. Catal.* **2004**, *227*, 164.
- [35] R. Joyner, M. Stockenhuber, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5963.
- [36] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, *J. Catal.* **2004**, *227*, 384.
- [37] R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5595.
- [38] M. Koebel, G. Madia, M. Elsener, *Catal. Today*, **2002**, *73*, 239.
- [39] L. Lietti, G. Busca, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B: Environmental* **1998**, *18*, 1.
- [40] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti, *Appl. Catal.* **1990**, *64*, 259.
- [41] M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *J. Catal.* **1977**, *50*, 441.
- [42] M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.* **1980**, *62*, 140.

- [43] F. J. J. G. Janssen, F. M. G. van den Kerkhof, H. Bosch, J. R. H. Ross, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5921.
- [44] U. S. Ozkan, Y. Cai, M. W. Kumthekar, *J. Catal.* **1994**, *149*, 390.
- [45] L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, G. Toledo, D. Robba, G. Busca, P. Forzatti, *Catal. Today* **1998**, *42*, 101.
- [46] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **1995**, *151*, 226.
- [47] N.-Y. Topsøe, J. A. Dumesic, H. Topsøe, *J. Catal.* **1995**, *151*, 241.
- [48] G. T. Went, L.-J. Leu, R. R. Rosin, A. T. Bell, *J. Catal.* **1992**, *134*, 492.
- [49] E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, M. Weibel, *J. Catal.* **2007**, *245*, 1.
- [50] S. Soyer, A. Uzun, S. Senkan, I. Onal, *Catal. Today* **2006**, *118*, 268.
- [51] M. Anstrom, N.-Y. Topsøe, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **2003**, *213*, 115.
- [52] M. Koebel, G. Madia, F. Raimondi, A. Wokaun, *J. Catal.* **2002**, *209*, 159.
- [53] M. Schwidder, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2004.
- [54] R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.* **2002**, *207*, 274.
- [55] R. Brosius, D. Habermacher, J. A. Martens, L. Vradman, M. Herskowitz, L. Čapek, Z. Sobalik, J. Dědeček, B. Wichterlová, V. Tokarová, O. Gonsiorová, *Top. Catal.* **2004**, *30/31*, 333.
- [56] Q. Sun, Z.-X. Gao, H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **2001**, *201*, 89.
- [57] J. Beck, J. Brandenstein, S. Unterberger, K. R. G. Hein, *Appl. Catal. B: Environmental* **2004**, *49*, 15.
- [58] J. Beck, J. Brandenstein, S. Unterberger, K. R. G. Hein, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 1499.
- [59] Y. Zheng, A. D. Jensen, J. E. Johnsson, *Appl. Catal. B: Environmental* **2005**, *60*, 253.
- [60] A.-C. Larsson, J. Einvall, A. Andersson, M. Sanati, *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1398.
- [61] Y. Zheng, A. D. Jensen, J. E. Johnsson, J. R. Thøgersen, *Appl. Catal. B: Environmental* **2008**, *83*, 186.
- [62] Å. Kling, C. Andersson, Å. Myringer, D. Eskilsson, S. G. Järas, *Appl. Catal. B: Environmental* **2007**, *69*, 240.
- [63] F. Moradi, J. Brandin, M. Sohrabi, M. Faghihi, M. Sanati, *Appl. Catal. B: Environmental* **2003**, *46*, 65.

- [64] M. J. Rokosz, A. E. Chen, C. K. Lowe-Ma, A. V. Kucherov, D. Benson, M. C. Paputa Peck, R. W. McCabe, *Appl. Catal. B: Environmental* **2001**, *33*, 205.
- [65] T. Kanerva, V. Kröger, K. Rahkamaa-Tolonen, M. Vippola, T. Lepistö, R. L. Keiski, *Top. in Catal.* **2007**, *45*, 137.
- [66] R. Fernández-Ruiz, M. Furió, F. Cabello Galisteo, C. Larese, M. López Granados, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5463.
- [67] F. Alt, A. Bambauer, K. Hoppstock, B. Mergler, G. Tögl, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1993**, *346*, 693.
- [68] M. A. Palacios, M. M. Gómez, M. Moldovan, G. Morrison, S. Rauch, C. McLeod, R. Ma, J. Laserna, P. Lucena, S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, P. Schramel, S. Lustig, S. Zischka, U. Wass, B. Stenbom, M. Luna, J. C. Saenz, J. Santamaria, J. Torrens, *J. Sci. Total Environ.*, **2001**, *257*, 1.
- [69] C. Larese, F. Cabello Galisteo, M. López Granados, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, M. Furió, R. Fernández-Ruiz, *Appl. Catal. B: Environmental* **2003**, *40*, 305.
- [70] M. López Granados, C. Larese, F. Cabello Galisteo, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, R. Fernández-Ruiz, R. Sanguino, M. Luna, *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 77.
- [71] D. R. Liu, J. S. Park, *Appl. Catal. B: Environmental* **1993**, *2*, 49.
- [72] F. M. Z. Zotin et. al., *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 157.
- [73] T. N. Angelidis, S. A. Sklavounos, *Appl. Catal. A : General* **1995**, *133*, 121.
- [74] F. Cabello Galisteo, C. Larese, R. Mariscal, M. López Granados, J. L. G. Fierro, R. Fernández-Ruiz, M. Furio, *Top. Catal.* **2004**, *30/31*, 451.
- [75] J. Andersson, M. Antonsson, L. Eurenus, E. Olsson, M. Skoglundh, *Appl. Catal. B: Environmental* **2007**, *72*, 71.
- [76] B. G. Bunting, K. More, S. Lewis, T. Toops, SAE 2005-01-1758.
- [77] W. E. J. van Kooten, H. C. Krijnsen, C. M. van den Bleek, H. P. A. Calis, *Appl. Catal. B: Environmental* **2000**, *25*, 125.
- [78] Y. Cheng, L. Xu, J. Hargas, M. Jagner, C. Lambert, SAE-2007-01-1579.
- [79] G. G. Park, H. J. Chae, I.-S. Nam, J. W. Choung, K. H. Choi, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *48*, 337.
- [80] R. G. Silver, M. O. Stefanick, B. I. Todd, *Catal. Today* **2008**, *136*, 28.

- [81] Y.-F. Wang, K.-L. Huang, C.-T. Li, H.-H. Mi, J.-H. Luo, P.-J. Tsai, *Atmospheric Environment* **2003**, 37, 4637.
- [82] P. C. de Sousa, Filho, L. F. Gomes, K. T. De Oliveira, C. R. Neri, O. A. Serra, *Appl. Catal. A: General* **2009**, 360, 210.
- [83] D. S. Lafyatis, R. Petrow, C. Bennett, SAE 2002-01-1093.
- [84] G. McCullough, R. Douglas, N. McDowell, SAE 2004-01-1738.
- [85] DIN EN 590: 1993
- [86] H. Sumida, Y. Koda, A. Sadai, S. Ichikawa, M. Kyogoku, M. Takato, Y. Miwa, R. W. McCabe, SAE 2004-01-0147.
- [87] W. B. Williamson, J. Perry, R. L. Goss, H. S. Gandhi, R. E. Beason, SAE 1984, 841406.
- [88] G. Pahlke, *Mineralöl Technik* **2002**, 2, 1.
- [89] D. R. Liu, J.-S. Park, *Appl. Catal. B: Environmental* **1993**, 2, 49.
- [90] M. V. Twigg, N. R. Collins, D. Morris, T. J. O'Connell, I. K. Ball, SAE 2004-01-1888.
- [91] DIN EN 14214:2003
- [92] DIN V 70070:2005
- [93] C. Hueglin, R. Gehrig, U. Baltensperger, M. Gysel, C. Monn, H. Vonmont, *Atmospheric Environment* **2005**, 39, 637.
- [94] G. Weckwerth, *Atmospheric Environment* **2001**, 35, 5525.
- [95] O. Kröcher, M. Elsener, *Appl. Catal. B: Environmental* **2008**, 77, 215.
- [96] Y. Chen, N. Shah, F. E. Huggins, G. P. Huffman, *Environment Sci. Technol.* **2004**, 38, 6553.
- [97] J. Chen, R. T. Yang, *J. Catal.* **1990**, 125, 411.
- [98] D. Nicosia, I. Czekaj, O. Kröcher, *Appl. Catal. B: Environmental* **2008**, 77, 228.
- [99] L. Lisi, G. Lasorella, S. Malloggi, G. Russo, *Appl. Catal. B: Environmental* **2004**, 50, 251.
- [100] Y. Zheng, A. D. Jensen, J. E. Johnsson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 941.
- [101] M. Tokarz, S. Järås, B. Persson, *Catalyst Deactivation* **1991**, 523.
- [102] H. Kamata, K. Takahashi, C. U. Odenbrand, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, 139, 189.

- [103] F. Castellino, S. B. Rasmussen, A. D. Jensen, J. E. Johnsson, R. Fehrmann, *Appl. Catal. B: Environmental* **2008**, *83*, 110.
- [104] J. Blanco, P. Avila, C. Barthelemy, A. Bahamonde, J. O. Odriozola, J. F. Garcia De La Banda, H. Heinemann, *Appl. Catal.* **1989**, *55*, 151.
- [105] H. Kamata, K. Takahashi, C. U. I. Odenbrand, *Catal. Lett.* **1998**, *53*, 65.
- [106] F. Castellino, A. D. Jensen, J. E. Johnsson, R. Fehrmann, *Appl. Catal. B: Environmental* **2009**, *86*, 196.
- [107] V. Kröger, T. Kanerva, U. Lassi, K. Rahkamaa-Tolonen, M. Vippola, R. L. Keiski, *Top. Catal.* **2007**, *45*, 153.
- [108] J. Criado, C. Real, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 2765.
- [109] J. Chen, M. Buzanowski, R. Yang, J. Cichanowicz, *J. Air & Waste Manag. Assoc.* **1990**, *40*, 1403.
- [110] P. Forzatti, *Catal. Today* **2000**, *62*, 51.
- [111] A. L. Kustov, S. B. Rasmussen, R. Fehrmann, P. Simonsen, *Appl. Catal. B: Environmental* **2007**, *76*, 9.
- [112] S. T. Choo, Y. G. Lee, I.-S. Nam, S.-W. Ham, J.-B. Lee, *Appl. Catal. A: General*, **2000**, *200*, 177.
- [113] R. Khodayari, C. U. I. Odenbrand, *Appl. Catal. B: Environmental* **2001**, *33*, 277.
- [114] P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. Claus, *Chem, Ing. Tech.* **2009**, *81*, 289.
- [115] P. Kern, Dissertation, TU Darmstadt, 2010, in Vorbereitung.
- [116] C. Breuer, Dissertation, TU Darmstadt, 2009.
- [117] M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal. A: General* **2003**, *254*, 35.
- [118] O. Kröcher, M. Devadas, M. Elsener, A. Wokaun, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, *Appl. Catal. B: Environmental* **2006**, *66*, 208.
- [119] M. Kohler, W. Haerdi, P. Christen, J.-L. Veuthey, *trends in analytical chemistry* **1997**, *16*, 475.
- [120] Glass Expansion Newsletter, October 2009, 20, 1.
- [121] W. C. Hinds, *Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurements of Airborne Particles*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [122] E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, T. Burkhardt, *Catal. Today* **2005**, *105*, 529.

- [123] L. Lietti, P. Forzatti, G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, *Appl. Catal. B: Environmental* **1993**, 3, 13.
- [124] Dr. P. Jakes, Arbeitsgruppe Prof. Dinse, TU Darmstadt
- [125] A. F. Trasarti, A. J. Marchi, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* **2007**, 247, 155.
- [126] M. Nagao, T. Morimoto, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1976**, 49, 2977.
- [127] M. Kurzawa, I. Rychlowska-Himmel, M. Bosacka, A. Blonska-Tabero, *J. Therm. Anal. Cal.* **2001**, 64, 1113.
- [128] B. L. Duffy, H. E. Curry-Hyde, N. W. Cant, P. F. Nelson, *J. Catal.* **1994**, 149, 11.
- [129] G. Centi, S. Perathoner, *Appl. Catal. A: General* **1995**, 132, 179.
- [130] J. Svachula, L. J. Alemany, N. Ferlazzo, P. Forzatti, E. Tronconi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 826.
- [131] C. Gies, Dissertation, Universität Kassel, 2005.
- [132] G. Holst, Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 1995.
- [133] B. Zapf, Versuchsdurchführung - Statistische Methoden in der Versuchsplanung- und auswertung, Vortrag im Rahmen des DVM-Workshops, Darmstadt, 2006.
- [134] C. Gundlach, Dissertation, Universität Kassel, 2003.
- [135] G. Rothenburg, Statistics in High-Throughput Experimentation, Vortrag im Rahmen der 5th International Conference on Combinatorial and High-Throughput Materials Science, Seeon, Deutschland, 2008.

## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungsverzeichnis

Alpha ( $\alpha$ )	Verhältnis $\text{NH}_{3,\text{in}}/\text{NO}_{\text{in}}$
BET	Brunauer, Emmett und Teller
cpsi	Cells per square inch
DeNO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub> -Umsatz
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DRIFTS	Diffuse-Reflektions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EN	Elektronegativität
EPR	Elektronen-Paramagnetische-Resonanz
FTIR-Spektroskopie	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GHSV	Gas hourly space velocity [ $\text{h}^{-1}$ ]
GP	Vergiftung aus der Gasphase
HC bzw. CH	Kohlenwasserstoffe
HPLC	High performance liquid chromatography
HT	High throughput
Hyd.	Hydrolyse
ICP-OES	Inductively-coupled plasma optical emission spectroscopy
IW	Incipient-Wetness
LOF	Lack of fit, Mangel an Anpassung
NO <sub>x</sub>	Stickoxide (NO, NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O)
NO <sub>Ein</sub>	dosierte NO-Konzentration [ppm] (vor Katalysator)
NO <sub>Aus</sub>	detektierte NO-Konzentration [ppm] (nach Katalysator)
NO <sub>2,Ein</sub>	NO <sub>2</sub> -Konzentration [ppm] (in NO-Gasflasche)
NO <sub>2,Aus</sub>	detektierte NO <sub>2</sub> -Konzentration [ppm] (nach Katalysator)
N <sub>2</sub> O <sub>Ein</sub>	N <sub>2</sub> O-Konzentration [ppm] (in NO-Gasflasche)
N <sub>2</sub> O <sub>Aus</sub>	detektierte N <sub>2</sub> O-Konzentration [ppm] (nach Katalysator)
NH <sub>3,Ein</sub>	dosierte NH <sub>3</sub> -Konzentration [ppm] (vor Katalysator)
NH <sub>3,Aus</sub>	detektierte NH <sub>3</sub> -Konzentration [ppm] (nach Katalysator)



NSR	NO <sub>x</sub> -Speicher-Reduktion
p	Wahrscheinlichkeit
P	Pulverkatalysator
PAN	Peroxyacylnitrat
Phi (Φ)	Bedeckungsgrad
PIW	Pseudo-Incipient-Wetness
PM	Particulate matter
ppm	parts per million
rel.	Relativ
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
S	Selektivität [%]
SCO	Selektive katalytische Oxidation
SCR	Selektive katalytische Reduktion
SEM	Sekundärelektronenmikroskopie
Sigma (σ)	Standardabweichung
T	Temperatur [°C]
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TWC	Three Way Catalyst
UV	Ultraviolett
vppm	Volumen ppm
VWZ	Verweilzeit [min]
Ma. %	Massenprozent
$\bar{x}$	Mittelwert
X	Umsatz [%]
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenstrukturanalyse
Z	Zelldichte [cpsi]
ZDDP	Zinkdialkyldithiophosphat

## 8.2 Daten zur Vergiftung mit einzelnen Katalysatorgiften

Die Auflistung der (rel.) Umsatz- und Selektivitätsdaten erfolgt in tabellarischer Form zunächst für die unvergifteten Katalysatoren. Im Anschluss werden die Daten der durch Imprägnierung vergifteter Katalysatoren (72 cpsi Monolithen) sowie aerosolvergifteter und imprägnierter 400-cpsi Katalysatoren aufgeführt. Im Fall der Hochdurchsatzuntersuchungen wurde auf die Angaben von Selektivitäten bei geringen NO<sub>x</sub>-Umsätzen von < 10% und bei der Aerosolvergiftung < 20% verzichtet. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Umsätze und Selektivitäten bis zu über 6 Wiederholungsversuche pro Katalysatorgift und Beladung bei den Hochdurchsatzexperimenten gemittelt wurden. Die Mittelung der Umsatz- und Selektivitätsdaten der Referenzen erfolgte hingegen bis zu über 24 Wiederholungsversuche (8 Referenzen \* 3 Monolithe). Anschließend werden die Konzentrationen der Precursorlösungen und Einwaagen für die Präparation 72 cpsi-Monolithen und pulverförmiger Katalysatoren aufgeführt.

### 8.2.1 Referenzen

Tab. 17: Umsatz- und Selektivitätsdaten unvergifteter Katalysatoren (72 cpsi-Monolithe).

Katalysator	T [°C]	rel. DeNO <sub>x</sub>	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]	N <sub>2</sub> O <sub>aus</sub> [vppm]
unvergiftet_Z72_PIW	250	-	92 ± 3	77 ± 9	6 ± 1
unvergiftet_Z72_PIW	350	-	98 ± 1	99 ± 1	9 ± 2
unvergiftet_Z72_PIW	450	-	99	99	11 ± 1

Tab. 18: Umsatz- und Selektivitätsdaten unvergifteter Katalysatoren (400 cpsi-Monolithe).

Katalysator	T [°C]	DeNOx [%] bei NH <sub>3</sub> - Slip: 25 vppm	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]
unvergiftet_Z400_GP	200	5	-	-
unvergiftet_Z400_GP	250	19	-	-
unvergiftet_Z400_GP	350	65	100	100
unvergiftet_Z400_GP	450	69	99	100
hydrothermal_Z400_GP	200	7	-	-
hydrothermal_Z400_GP	250	19	-	-
hydrothermal_Z400_GP	350	58	99	100
hydrothermal_Z400_GP	450	58	99	99

### 8.2.2 Vergiftung durch einzelne Katalysatorgifte

Tab. 19: Vergiftung durch K (Imprägnierung von 72 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	rel. DeNOx	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]	N <sub>2</sub> O <sub>aus</sub> [vppm]
K0,2T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	250	0,73 ± 0,06	89 ± 3	67 ± 12	6
K0,5T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	250	0,32 ± 0,06	-	-	6
K1T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	250	0,03 ± 0,04	-	-	6
K2T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	250	0	-	-	6
K0,2T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	350	0,72 ± 0,03	98	95 ± 2	9
K0,5T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	350	0,30 ± 0,02	93 ± 1	77 ± 4	10
K1T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	350	0,04 ± 0,03	-	-	11
K2T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	350	0	-	-	11
K0,2T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	450	0,74 ± 0,01	98	100 ± 1	11
K0,5T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	450	0,40 ± 0,03	96	92 ± 2	12
K1T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	450	0,23 ± 0,06	93 ± 2	79 ± 5	11
K2T/KNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	450	0,13 ± 0,04	87 ± 4	66 ± 7	10

Tab. 20: Vergiftung durch Na (Imprägnierung von 72 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	rel. DeNOx	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]	N <sub>2</sub> O <sub>aus</sub> [vppm]
Na0,5T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	250	0,24 ± 0,10	-	-	6
Na1T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	250	0	-	-	6 ± 1
Na2T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	250	0	-	-	6
Na5T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	250	0	-	-	6
Na0,5T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	350	0,23 ± 0,09	90 ± 4	69 ± 11	10 ± 2
Na1T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	350	0	-	-	10 ± 2
Na2T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	350	0	-	-	11
Na5T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	350	0	-	-	11
Na0,5T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	450	0,37 ± 0,12	96 ± 1	89 ± 9	11 ± 1
Na1T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	450	0,16 ± 0,05	90 ± 3	70 ± 10	10
Na2T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	450	0,14 ± 0,05	89 ± 4	65 ± 2	10
Na5T/NaNO <sub>3</sub> _Z72_PIW	450	0,13	88 ± 1	67 ± 1	10

Tab. 21: Vergiftung durch Ca (Imprägnierung von 72 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	rel. DeNOx	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]	N <sub>2</sub> O <sub>aus</sub> [vppm]
Ca0,3T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,55 ± 0,09	92 ± 1	74 ± 5	6
Ca0,7T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,42 ± 0,06	-	-	6
Ca1,4T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,30 ± 0,01	-	-	6 ± 1
Ca3,4T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,02 ± 0,02	-	-	6
Ca0,3T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,81 ± 0,05	98	99 ± 1	11
Ca0,7T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,72 ± 0,03	98	97	11 ± 1
Ca1,4T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,60 ± 0,04	97	94 ± 1	12 ± 1
Ca3,4T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,15 ± 0,05	85 ± 5	60 ± 11	13 ± 1
Ca0,3T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,84 ± 0,03	98	100 ± 1	11 ± 2
Ca0,7T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,84 ± 0,07	99	100 ± 3	10
Ca1,4T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,75 ± 0,08	98	100 ± 2	10
Ca3,4T/Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,29 ± 0,03	95	86 ± 2	10

Tab. 22: Vergiftung durch Mg (Imprägnierung von 72 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	rel. DeNOx	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]	N <sub>2</sub> O <sub>aus</sub> [vppm]
Mg0,2T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,82 ± 0,05	95	84	6 ± 1
Mg0,5T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,47 ± 0,04	90 ± 1	70 ± 3	6
Mg1T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,31 ± 0,01	-	-	6
Mg2T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,08 ± 0,06	-	-	6
Mg0,2T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,97 ± 0,03	98	100	11
Mg0,5T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,86 ± 0,01	98	97 ± 4	11
Mg1T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,68 ± 0,01	97	96 ± 1	12
Mg2T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,33 ± 0,08	93 ± 2	82 ± 5	14
Mg0,2T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,97 ± 0,01	99	104 ± 1	11 ± 2
Mg0,5T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,93	99	104	10
Mg1T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,88 ± 0,01	99	102	10
Mg2T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,60 ± 0,03	98	98	10 ± 1

Tab. 23: Vergiftung durch Zn (Imprägnierung von 72 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	rel. DeNOx	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]	N <sub>2</sub> O <sub>aus</sub> [vppm]
Zn0,5T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,86 ± 0,08	91 ± 3	71 ± 13	6
Zn1T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,67 ± 0,09	88 ± 4	64 ± 13	6
Zn2T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,46 ± 0,10	-	-	6
Zn5T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	0,12 ± 0,13	-	-	6
Zn0,5T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,95 ± 0,04	98 ± 1	99 ± 2	9 ± 2
Zn1T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,87 ± 0,06	98 ± 1	98 ± 2	9 ± 2
Zn2T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,77 ± 0,09	97 ± 1	95 ± 3	9 ± 2
Zn5T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,47 ± 0,12	94 ± 3	86 ± 7	9 ± 2
Zn0,5T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,97 ± 0,03	99	102 ± 1	11
Zn1T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,95 ± 0,02	99	100 ± 1	11 ± 1
Zn2T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,92 ± 0,02	99	100	11 ± 1
Zn5T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,78 ± 0,01	98	101 ± 1	11

Tab. 24: Vergiftung durch Cr (Imprägnierung von 72 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	Rel. DeNOx	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]	S(N <sub>2</sub> O) [%]	N <sub>2</sub> O <sub>aus</sub> [vppm]
Cr0,2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	1,03 ± 0,12	92 ± 2	76 ± 10	4 ± 1	6
Cr0,5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	0,93 ± 0,12	92 ± 2	73 ± 11	4 ± 1	6
Cr1T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	0,81 ± 0,12	90 ± 3	69 ± 11	5 ± 1	6 ± 1
Cr2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	0,74 ± 0,11	89 ± 3	66 ± 10	5 ± 1	6 ± 1
Cr0,2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	1,01 ± 0,05	98	100 ± 1	1	9 ± 1
Cr0,5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	0,99 ± 0,06	98	100 ± 1	1	9 ± 2
Cr1T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	0,96 ± 0,06	98	100 ± 1	2	11 ± 3
Cr2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	0,89 ± 0,05	96 ± 1	95 ± 3	4 ± 1	24 ± 5
Cr0,2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	0,99 ± 0,04	98	104 ± 1	2	14 ± 1
Cr0,5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	0,94 ± 0,03	96 ± 1	100 ± 2	4 ± 1	32 ± 7
Cr1T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	0,90 ± 0,03	93 ± 1	94 ± 1	7 ± 1	61 ± 8
Cr2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	0,79	81	77	19	154

Tab. 25: Vergiftung durch Cu (Imprägnierung von 72 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	Rel. DeNOx	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]	S(N <sub>2</sub> O) [%]	N <sub>2</sub> O <sub>aus</sub> [vppm]
Cu0,2T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	1,07 ± 0,27	92 ± 4	75 ± 14	4 ± 1	7 ± 1
Cu0,5T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	1,14 ± 0,14	92 ± 2	77 ± 9	5 ± 1	9 ± 2
Cu1T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	1,10 ± 0,14	90 ± 2	75 ± 8	6 ± 1	11 ± 2
Cu2T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	250	1,00 ± 0,10	89 ± 3	72 ± 9	7 ± 1	12 ± 2
Cu0,2T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,97 ± 0,13	98	99 ± 3	2	12 ± 3
Cu0,5T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,99 ± 0,04	97 ± 1	98 ± 1	3 ± 1	20 ± 6
Cu1T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,91 ± 0,03	95 ± 1	95 ± 1	5 ± 1	28 ± 7
Cu2T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	350	0,85 ± 0,05	94 ± 1	93 ± 2	6 ± 1	34 ± 3
Cu0,2T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,97 ± 0,02	97	101 ± 1	3	25 ± 2
Cu0,5T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,94 ± 0,04	94 ± 2	91 ± 4	6 ± 2	53 ± 13
Cu1T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,83 ± 0,04	90 ± 1	82 ± 3	10 ± 1	74 ± 2
Cu2T/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z72_PIW	450	0,82 ± 0,05	90	78 ± 2	10	76 ± 2

Tab. 26: Vergiftung durch S (Imprägnierung von 72 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	rel. DeNOx	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]	N <sub>2</sub> O <sub>aus</sub> [vppm]
S0,5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	1,04 ± 0,05	96	89 ± 1	6
S1T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	1,14 ± 0,07	96	90	6
S2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	1,00	96	87 ± 2	6
S5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	0,89 ± 0,02	94	79 ± 1	6
S0,5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	1,00 ± 0,03	99	101	10
S1T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	1,03 ± 0,05	99	101 ± 1	10
S2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	1,02 ± 0,05	99	101 ± 1	10
S5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	0,92 ± 0,03	98	100	11
S0,5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	1,02 ± 0,01	99	100	11
S1T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	1,03 ± 0,01	99	100 ± 1	12
S2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	1,03 ± 0,03	99	100 ± 1	10
S5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	1,01 ± 0,02	99	100 ± 1	9 ± 1

Tab. 27: Vergiftung durch P (Imprägnierung von 72 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	rel. DeNOx	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]	N <sub>2</sub> O <sub>aus</sub> [vppm]
P0,5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	1,08 ± 0,12	96 ± 1	89 ± 2	6
P1T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	0,98 ± 0,06	96	88 ± 2	6
P2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	0,71 ± 0,19	93 ± 2	79 ± 8	6
P5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	250	0,16 ± 0,02	-	-	6
P0,5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	1,02	99	100 ± 1	10 ± 1
P1T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	0,98 ± 0,05	99	101	10
P2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	0,87 ± 0,03	98	100	10
P5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	350	0,32 ± 0,01	93	80	13 ± 1
P0,5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	0,99 ± 0,02	99	104 ± 1	13 ± 2
P1T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	0,96 ± 0,02	99	105 ± 2	11
P2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	0,92 ± 0,08	99	103 ± 1	11 ± 1
P5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z72_PIW	450	0,52 ± 0,02	97	97 ± 1	10

Tab. 28: Aerosolvergiftung durch K (400 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	DeNOx [%] bei NH <sub>3</sub> - Slip: 25 vppm	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]
K0,27/KNO <sub>3</sub> _Z400_GP	200	4	-	-
K0,27/KNO <sub>3</sub> _Z400_GP	250	10	-	-
K0,27/KNO <sub>3</sub> _Z400_GP	350	21	97	100
K0,27/KNO <sub>3</sub> _Z400_GP	450	22	95	98

Tab. 29: Aerosolvergiftung durch Na (400 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	DeNOx [%] bei NH <sub>3</sub> - Slip: 25 vppm	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]
Na0,2/NaNO <sub>3</sub> _Z400_GP	200	7	-	-
Na0,2/NaNO <sub>3</sub> _Z400_GP	250	13	-	-
Na0,2/NaNO <sub>3</sub> _Z400_GP	350	23	97	98
Na0,2/NaNO <sub>3</sub> _Z400_GP	450	24	96	99

Tab. 30: Aerosolvergiftung durch Ca (400 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	DeNOx [%] bei NH <sub>3</sub> - Slip: 25 vppm	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]
Ca0,26/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	200	1	-	-
Ca0,26/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	250	11	-	-
Ca0,26/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	350	51	99	93
Ca0,26/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	450	53	98	93

Tab. 31: Aerosolvergiftung durch Zn (400 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	DeNOx [%] bei NH <sub>3</sub> - Slip: 25 vppm	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]
Zn0,05/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	200	3	-	-
Zn0,05/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	250	17	-	-
Zn0,05/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	350	38	99	94
Zn0,05/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	450	41	97	93



Tab. 32: Aerosolvergiftung durch Cr (400 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	DeNOx [%] bei NH <sub>3</sub> - Slip: 25 vppm	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]
Cr0,37/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z400_GP	200	4	-	-
Cr0,37/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z400_GP	250	13	-	-
Cr0,37/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z400_GP	350	51	99	94
Cr0,37/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _Z400_GP	450	60	97	93

Tab. 33: Aerosolvergiftung durch Cu (400 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	DeNOx [%] bei NH <sub>3</sub> - Slip: 25 vppm	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]
Cu0,04/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	200	3	-	-
Cu0,04/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	250	14	-	-
Cu0,04/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	350	54	98	95
Cu0,04/Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _Z400_GP	450	60	97	92

Tab. 34: Aerosolvergiftung durch S (400 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	DeNOx [%] bei NH <sub>3</sub> - Slip: 25 vppm	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]
S0/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z400_GP	200	5	-	-
S0/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z400_GP	250	18	-	-
S0/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z400_GP	350	54	99	99
S0/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _Z400_GP	450	56	99	99

Tab. 35: Aerosolvergiftung durch P (400 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	DeNOx [%] bei NH <sub>3</sub> - Slip: 25 vppm	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]
P0,2/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_GP	200	8	-	-
P0,2/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_GP	250	20	98	96
P0,2/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_GP	350	58	99	98
P0,2/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_GP	450	59	99	99

Tab. 36: Aerosolvergiftung durch P (400 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	DeNOx [%] bei NH <sub>3</sub> - Slip: 25 vppm	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]
P3,9/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_GP	200	3	-	-
P3,9/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_GP	250	6	-	-
P3,9/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_GP	350	15	-	-
P3,9/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_GP	450	21	96	94

Tab. 37: Vergiftung durch P (Imprägnierung von 400 cpsi-Monolithen).

Katalysator	T [°C]	DeNOx [%] bei NH <sub>3</sub> - Slip: 25 vppm	S(NO→N <sub>2</sub> ) [%]	S(NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> ) [%]
P3,9/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_PIW	200	1	-	-
P3,9/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_PIW	250	11	-	-
P3,9/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_PIW	350	50	99	99
P3,9/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _Z400_PIW	450	54	99	99

### 8.2.3 Precursorkonzentrationen für die Präparation monolithischer Katalysatoren mittels eines Pipetierroboters

Die Konzentrationen der Precursorlösungen beziehen sich auf die maximale Giftbeladung der Katalysatoren. Geringere Beladungen wurden durch entsprechende Verdünnungen erhalten.

Tab. 38: Precursorkonzentrationen für die maximale Giftbeladung.

Precursor	Gift	max. Beladung [wt%]	Konzentration [g/mL]
KNO <sub>3</sub>	K	2	0,106
NaNO <sub>3</sub>	Na	5	0,404
Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Ca	3,4	0,310
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Mg	2	0,431
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Zn	5	0,479
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Cr	2	0,120
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	Cu	2	0,155
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	P	5	0,458
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S	5	0,444

### 8.2.4 Einwaagen für die Präparation pulverförmiger Katalysatoren

Bei der Untersuchung pulverförmiger Katalysatoren wurden 2 Chargen der unvergifteten Katalysatoren verwendet. Die Vergiftung des Katalysators aus der ersten Charge erfolgte mittels K, Na, Ca, Mg und Zn. Die zweite Charge wurde für Vergiftungsexperimente mit Cr und P eingesetzt.

Tab. 39: Einwaagen.

Katalysator	Precursor	Beladung [mmol/g]	Einwaage [mg]
K1,2/KNO <sub>3</sub> _P_IW	KNO <sub>3</sub>	0,3	30,7
Na0,7T/NaNO <sub>3</sub> _P_IW	NaNO <sub>3</sub>	0,3	25,4
Ca1,2T/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _P_IW	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,3	77,2
Mg0,7T/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _P_IW	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,3	82,6
Zn2T/Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _P_IW	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,3	90,4
			<b>Einwaage [g]</b>
Cr1,6T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> _P_IW	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,3	0,09
P1T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _P_IW	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,32	0,08
P2,2T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _P_IW	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,71	0,19
P5T/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _P_IW	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,61	0,42

### 8.3 Daten zur Vergiftung mit Katalysatorgiftkombinationen im Zuge der DoE

Dieses Kapitel beinhaltet die Modelle für die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität und N<sub>2</sub>O-Bildung bei 350 °C unter Anwendung eines quadratischen Polynoms zur Modellbildung. Des Weiteren sind die NO<sub>x</sub>-Umsätze und die gebildeten N<sub>2</sub>O-Mengen aller möglicher Katalysatorgiftkombinationen bei Temperaturen von 350 °C und 450 °C sowie unterschiedlicher Modelle aufgeführt. Im Anschluß sind die Precursorkonzentrationen sowie die Einwaagen für die Präparation waben- und pulverförmiger Katalysatoren aufgeführt.

### 8.3.1 Modelle bei Anwendung quadratischer Polynome

Tab. 40: Modell für die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität bei 350 °C (quadratisches Modell).

350 °C, DeNO <sub>x</sub> unvergiftet = 53 %			
$\text{DeNO}_x [\%] = \text{DeNO}_{x\text{unvergiftet}} + \sum_i a_i \cdot c_i + \sum_{i,j} a_{ij} \cdot c_i \cdot c_j + \sum_i a_{ii} \cdot c_i^2$			
Effekt $c_i, c_i \cdot c_j, c_i^2$		$a_i, a_{ij}, a_{ii}$	
0-0,2 mmol/g	P > F	DeNO <sub>x</sub> [%]	DeNO <sub>x</sub> [%] (kodiert)
* K	< 0,0001	-107,1	-11,6
* Ca	< 0,0001	-59,3	-4,8
* Zn	< 0,0001	-16,1	-1,6
* Cu	0,0307	81,2	0,7
* P	0,0091	15,6	0,9
* S	< 0,0001	28,6	5,6
* K · Ca	0,0099	-91,0	-0,9
* K · P	0,0043	-100,9	-1,0
* K · S	0,0044	100,1	1,0
* Ca · P <sup>#</sup>	0,3732	30,9	0,3
* Ca · S	< 0,0001	170,6	1,7
* Cu <sup>2</sup>	< 0,0001	-370,5	-3,7
Achsenabschnitt		52,1	43,7

<sup>#</sup> Term nicht signifikant.

Tab. 41: Modell für die N<sub>2</sub>O-Bildung bei 350 °C (quadratisches Modell).

350 °C, N <sub>2</sub> O <sub>unvergiftet</sub> = 9 vppm			
$\text{N}_2\text{O} [\text{vppm}] = \text{N}_{2\text{Ounvergiftet}} + \sum_i a_i \cdot c_i + \sum_{i,j} a_{ij} \cdot c_i \cdot c_j + \sum_i a_{ii} \cdot c_i^2$			
Effekt $c_i, c_i \cdot c_j, c_i^2$		$a_i, a_{ij}, a_{ii}$	
0-0,2 mmol/g	P > F	N <sub>2</sub> O [vppm]	N <sub>2</sub> O [vppm] (kodiert)
* K	< 0,0001	-24,0	-2,4
* Ca	0,0040	10,0	-0,3
* Zn <sup>#</sup>	0,3855	17,8	-0,1
* Cu	< 0,0001	75,9	5,0
* P <sup>#</sup>	0,2275	-2,1	-0,1
* S	< 0,0001	-5,7	0,9
* K · Cu	< 0,0001	-246,4	-2,5
* K · P	0,0014	40,4	0,4
* Ca · Cu	0,0004	-44,4	-0,4
* Ca · S	< 0,0001	60,7	0,6
* Zn · Cu	0,0348	-26,1	-0,3
* Cu · P	0,0073	-33,3	-0,3
* Cu · S	< 0,0001	87,8	0,9
* K <sup>2</sup>	0,0007	103,3	1,0
* Ca <sup>2</sup>	0,0114	-75,2	-0,8
* Zn <sup>2</sup>	0,0070	-80,7	-0,8
Achsenabschnitt		8,9	14,0

<sup>#</sup> Term nicht signifikant.

### 8.3.2 Untersuchte Katalysatorgiftkombinationen

Tab. 42: DeNO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O-Bildung unterschiedlicher Katalysatorgiftkombinationen bei 350 °C (quadratisches Modell).

K [mmol/g]	Ca [mmol/g]	Zn [mmol/g]	Cu [mmol/g]	P [mmol/g]	S [mmol/g]	DeNO <sub>x</sub> [%]	N <sub>2</sub> O [vppm]
0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	59,7	8
0,20	0,00	0,00	0,20	0,10	0,00	23,8	12
0,00	0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	55,5	30
0,20	0,20	0,00	0,00	0,20	0,00	16,3	8
0,20	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	29,7	8
0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	41,6	8
0,20	0,20	0,00	0,20	0,00	0,10	27,2	13
0,00	0,20	0,00	0,20	0,20	0,00	47,4	20
0,20	0,20	0,00	0,00	0,10	0,20	26,3	8
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	39,6	14
0,00	0,20	0,20	0,20	0,10	0,00	41,8	19
0,00	0,20	0,00	0,00	0,20	0,20	59,4	8
0,20	0,00	0,20	0,00	0,20	0,10	32,6	8
0,10	0,00	0,20	0,00	0,20	0,00	35,4	9
0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10	44,6	13
0,10	0,00	0,00	0,20	0,00	0,20	47,7	18
0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,20	28,0	8
0,20	0,00	0,00	0,20	0,00	0,20	38,3	15
0,20	0,20	0,20	0,00	0,10	0,00	13,4	8
0,00	0,00	0,20	0,20	0,20	0,10	55,3	23
0,00	0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	44,0	19
0,20	0,00	0,00	0,10	0,20	0,20	51,5	13
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	50,8	14
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	41,4	14
0,20	0,10	0,20	0,20	0,00	0,20	33,3	16
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	55,3	8
0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	34,4	8
0,20	0,20	0,10	0,20	0,20	0,20	28,6	15
0,20	0,10	0,00	0,20	0,20	0,20	44,2	19
0,20	0,00	0,00	0,10	0,20	0,00	37,3	12
0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	32,4	15
0,00	0,20	0,20	0,10	0,00	0,00	37,1	12
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	40,5	15
0,10	0,20	0,20	0,20	0,00	0,00	24,8	13
0,00	0,00	0,10	0,20	0,00	0,00	54,0	29
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	41,4	14
0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,20	60,2	24
0,00	0,10	0,20	0,00	0,20	0,20	60,5	9

# Anhang

0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	33,6	8
0,20	0,00	0,00	0,20	0,20	0,20	37,4	13
0,00	0,00	0,20	0,10	0,00	0,20	56,3	18
0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	0,10	21,3	13
0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	0,00	14,1	9
0,20	0,00	0,20	0,20	0,20	0,00	24,8	14
0,00	0,00	0,20	0,20	0,20	0,20	56,9	23
0,00	0,20	0,20	0,00	0,20	0,00	44,2	9
0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,10	42,7	14
0,00	0,20	0,00	0,20	0,10	0,20	57,0	25
0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	53,0	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	54,0	9
0,00	0,10	0,00	0,20	0,00	0,00	49,0	24
0,10	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	43,0	9
0,00	0,20	0,10	0,20	0,00	0,20	55,9	27
0,10	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	25,4	8
0,10	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	41,1	15
0,20	0,20	0,20	0,00	0,10	0,00	13,7	9
0,20	0,20	0,10	0,20	0,00	0,00	15,0	10
0,00	0,20	0,00	0,20	0,20	0,10	52,0	22
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	41,4	14
0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,10	57,5	24
0,00	0,00	0,20	0,00	0,20	0,00	51,1	9
0,20	0,00	0,20	0,10	0,00	0,00	37,1	11
0,10	0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	43,3	13
0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	24,9	15
0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,20	55,1	9
0,20	0,10	0,00	0,00	0,20	0,00	17,9	9
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	42,5	14
0,00	0,00	0,20	0,00	0,10	0,20	54,1	9
0,20	0,10	0,20	0,00	0,00	0,00	22,7	9
0,20	0,00	0,20	0,20	0,00	0,20	38,0	15
0,10	0,10	0,10	0,00	0,10	0,10	39,8	8
0,20	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	26,3	15
0,00	0,20	0,00	0,20	0,00	0,20	57,1	26
0,20	0,20	0,00	0,10	0,00	0,20	37,1	13
0,20	0,10	0,20	0,00	0,00	0,20	35,7	8
0,10	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	20,8	9
0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	0,20	50,6	9
0,20	0,20	0,00	0,00	0,20	0,10	22,3	9
0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	45,6	9
0,20	0,00	0,20	0,00	0,20	0,20	39,5	9
0,10	0,20	0,20	0,00	0,00	0,20	40,6	9
0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	54,8	25

# Anhang

0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	55,9	23
0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	0,20	56,1	26
0,10	0,20	0,00	0,20	0,20	0,20	41,0	19
0,20	0,10	0,20	0,20	0,20	0,00	20,2	12
0,00	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	57,9	25
0,20	0,20	0,20	0,10	0,00	0,00	17,6	10
0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	0,10	37,9	9
0,20	0,20	0,10	0,00	0,00	0,00	16,8	9
0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	0,10	38,2	9
0,10	0,20	0,20	0,00	0,20	0,20	42,8	9
0,20	0,00	0,20	0,00	0,10	0,00	22,1	8
0,10	0,20	0,00	0,20	0,20	0,00	30,0	14
0,20	0,20	0,20	0,10	0,20	0,20	30,7	12
0,00	0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	44,0	18
0,00	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	57,4	16
0,20	0,00	0,10	0,00	0,20	0,20	41,3	9
0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	46,4	9
0,20	0,00	0,20	0,00	0,00	0,20	40,0	8
0,20	0,20	0,00	0,20	0,00	0,00	19,8	11
0,20	0,00	0,20	0,20	0,10	0,20	37,8	16
0,00	0,20	0,00	0,00	0,20	0,20	60,9	9
0,00	0,20	0,10	0,00	0,20	0,00	38,7	9
0,00	0,10	0,20	0,20	0,00	0,00	44,4	22
0,20	0,00	0,20	0,20	0,20	0,00	30,6	14
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	44,0	14
0,20	0,20	0,00	0,00	0,10	0,20	32,2	9
0,00	0,00	0,10	0,20	0,20	0,20	59,9	24
0,20	0,20	0,00	0,20	0,20	0,00	22,1	11
0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	58,0	23
0,20	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	41,9	9
0,00	0,20	0,20	0,10	0,20	0,20	56,8	16
0,15	0,10	0,15	0,15	0,05	0,05	35,4	14
0,20	0,00	0,10	0,20	0,20	0,00	29,2	14
0,20	0,20	0,10	0,00	0,00	0,20	32,1	9
0,00	0,00	0,20	0,10	0,20	0,00	60,8	16
0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	31,4	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	59,4	9
0,00	0,20	0,00	0,10	0,00	0,00	47,7	14
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	52,3	8
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	61,4	8
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	52,0	8
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	52,7	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	51,1	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	52,4	9

# Anhang

0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	53,3	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	54,4	9

Tab. 43: DeNOx und N<sub>2</sub>O-Bildung unterschiedlicher Katalysatorgiftkombinationen bei 350 °C (kubisches Modell).

K [mmol/g]	Ca [mmol/g]	Zn [mmol/g]	Cu [mmol/g]	P [mmol/g]	S [mmol/g]	DeNOx [%]	N <sub>2</sub> O [vppm]
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	48,2	15
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	41,6	14
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	42,8	14
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	46,0	16
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	46,3	13
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	44,0	13
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	43,4	15
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	44,2	14
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	53,0	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	60,2	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	52,9	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	52,2	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	52,7	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	53,9	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	50,5	9
0,20	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	15,5	9
0,20	0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	28,6	18
0,00	0,20	0,20	0,20	0,00	0,00	40,6	19
0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	0,00	24,4	12
0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,20	35,0	9
0,20	0,00	0,20	0,00	0,00	0,20	44,4	9
0,00	0,20	0,00	0,20	0,00	0,20	56,3	26
0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	0,20	55,0	25
0,20	0,00	0,20	0,20	0,20	0,20	38,1	17
0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	39,5	18
0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	0,20	30,4	9
0,20	0,20	0,00	0,20	0,20	0,00	22,2	11
0,07	0,20	0,20	0,20	0,00	0,00	32,8	16
0,20	0,20	0,00	0,07	0,00	0,20	31,3	12
0,20	0,00	0,00	0,20	0,20	0,07	31,2	16
0,13	0,00	0,20	0,00	0,20	0,20	49,0	9
0,00	0,07	0,20	0,00	0,20	0,20	56,8	9
0,00	0,20	0,20	0,00	0,20	0,00	43,1	9
0,13	0,20	0,20	0,00	0,00	0,20	41,0	9
0,00	0,20	0,13	0,20	0,00	0,20	55,8	24



# Anhang

0,13	0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	27,8	13
0,20	0,13	0,00	0,00	0,20	0,20	39,2	9
0,20	0,00	0,07	0,20	0,00	0,20	36,7	20
0,00	0,00	0,07	0,20	0,20	0,20	56,4	23
0,20	0,07	0,20	0,20	0,00	0,20	33,9	19
0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,07	19,9	12
0,00	0,20	0,00	0,00	0,20	0,07	53,8	9
0,20	0,20	0,00	0,13	0,20	0,20	31,7	13
0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	57,6	21
0,20	0,07	0,00	0,20	0,20	0,20	42,9	15
0,07	0,20	0,00	0,20	0,20	0,20	48,8	19
0,20	0,20	0,07	0,20	0,20	0,20	29,4	15
0,00	0,20	0,20	0,07	0,20	0,20	54,9	14
0,00	0,20	0,20	0,20	0,07	0,20	55,7	23
0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,5	9
0,20	0,13	0,20	0,00	0,20	0,00	20,4	9
0,20	0,20	0,00	0,20	0,00	0,00	26,0	12
0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,20	59,2	15
0,00	0,00	0,20	0,20	0,07	0,00	51,8	23
0,20	0,20	0,07	0,00	0,00	0,00	20,8	9
0,00	0,20	0,00	0,00	0,13	0,20	59,3	9
0,20	0,20	0,00	0,00	0,07	0,00	17,0	9
0,00	0,20	0,20	0,00	0,07	0,00	34,8	9
0,20	0,20	0,20	0,07	0,00	0,07	32,9	11
0,00	0,20	0,00	0,20	0,07	0,00	43,5	20
0,13	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	39,3	20
0,00	0,00	0,20	0,13	0,00	0,20	56,5	20
0,20	0,20	0,13	0,00	0,13	0,00	19,2	9
0,20	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	30,2	9
0,20	0,20	0,00	0,20	0,07	0,20	31,1	15
0,20	0,00	0,00	0,20	0,10	0,00	38,6	14
0,20	0,00	0,13	0,00	0,20	0,13	39,7	9
0,20	0,00	0,00	0,00	0,07	0,13	43,2	9
0,00	0,07	0,07	0,20	0,00	0,00	53,8	22
0,07	0,07	0,00	0,00	0,20	0,00	42,3	9
0,20	0,13	0,00	0,20	0,00	0,13	37,6	14
0,00	0,20	0,10	0,20	0,20	0,00	45,1	19
0,00	0,00	0,13	0,00	0,07	0,20	58,4	9
0,13	0,00	0,20	0,00	0,07	0,00	42,1	9
0,20	0,00	0,20	0,10	0,20	0,00	27,8	11
0,07	0,20	0,00	0,00	0,00	0,07	37,6	9
0,10	0,00	0,00	0,20	0,00	0,20	48,0	19
0,00	0,20	0,00	0,10	0,00	0,00	43,7	14
0,00	0,13	0,07	0,00	0,00	0,20	58,5	9

# Anhang

0,00	0,07	0,20	0,00	0,00	0,00	33,0	9
0,00	0,00	0,00	0,07	0,20	0,07	53,9	15
0,20	0,00	0,00	0,07	0,13	0,20	45,8	12
0,15	0,05	0,15	0,15	0,05	0,15	42,2	16
0,13	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	33,4	16
0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	0,20	54,4	9
0,05	0,15	0,15	0,15	0,15	0,05	46,9	19
0,00	0,07	0,00	0,20	0,00	0,07	56,2	26
0,00	0,10	0,20	0,20	0,20	0,00	50,6	20
0,13	0,20	0,07	0,00	0,20	0,20	40,2	9
0,07	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	57,6	9
0,00	0,20	0,00	0,20	0,13	0,13	55,4	24
0,07	0,00	0,20	0,00	0,00	0,13	50,7	9
0,00	0,07	0,07	0,00	0,20	0,00	51,5	9
0,13	0,00	0,13	0,20	0,20	0,00	35,2	16
0,20	0,00	0,13	0,07	0,00	0,00	32,1	11
0,00	0,20	0,13	0,00	0,20	0,13	54,2	9
0,15	0,15	0,05	0,15	0,05	0,05	31,0	13
0,00	0,13	0,00	0,20	0,13	0,20	59,9	24
0,20	0,13	0,20	0,20	0,13	0,00	20,6	12
0,13	0,07	0,00	0,00	0,00	0,20	44,3	9
0,20	0,00	0,20	0,20	0,13	0,07	33,6	16
0,05	0,05	0,05	0,15	0,15	0,15	53,7	18
0,10	0,20	0,00	0,00	0,20	0,00	29,5	9
0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	42,1	9
0,00	0,20	0,00	0,13	0,20	0,00	50,0	17
0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	55,9	9
0,20	0,00	0,00	0,13	0,00	0,20	45,0	16
0,20	0,13	0,20	0,00	0,07	0,20	35,0	9
0,20	0,07	0,20	0,00	0,00	0,07	26,2	9
0,20	0,13	0,20	0,13	0,20	0,20	33,6	14
0,00	0,00	0,00	0,20	0,07	0,13	58,1	26
0,10	0,10	0,10	0,00	0,10	0,10	42,6	9
0,00	0,20	0,13	0,20	0,20	0,20	57,3	22
0,15	0,05	0,05	0,10	0,15	0,05	40,3	12
0,20	0,20	0,00	0,07	0,20	0,07	23,9	11
0,00	0,00	0,13	0,13	0,20	0,00	56,2	17
0,13	0,00	0,13	0,00	0,20	0,00	35,7	9
0,05	0,15	0,05	0,10	0,05	0,15	52,1	16
0,00	0,00	0,00	0,13	0,07	0,00	57,1	20
0,00	0,07	0,07	0,20	0,00	0,20	57,8	26

Tab. 44: DeNOx und N<sub>2</sub>O-Bildung unterschiedlicher Katalysatorgiftkombinationen bei 450 °C (kubisches Modell).

K [mmol/g]	Ca [mmol/g]	Zn [mmol/g]	Cu [mmol/g]	P [mmol/g]	S [mmol/g]	DeNOx [%]	N <sub>2</sub> O [vppm]
0,10	0,00	0,00	0,20	0,00	0,20	54,4	33
0,13	0,00	0,13	0,20	0,20	0,00	38,7	28
0,07	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	64,6	10
0,20	0,00	0,00	0,07	0,13	0,20	50,2	18
0,00	0,13	0,07	0,00	0,00	0,20	72,3	10
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	64,5	21
0,07	0,20	0,00	0,00	0,00	0,07	49,1	10
0,07	0,07	0,00	0,00	0,20	0,00	49,7	10
0,00	0,13	0,20	0,20	0,00	0,13	64,7	47
0,00	0,07	0,07	0,20	0,00	0,20	67,6	47
0,00	0,07	0,20	0,00	0,00	0,00	59,2	10
0,00	0,10	0,20	0,20	0,20	0,00	60,2	35
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	61,5	22
0,00	0,20	0,13	0,20	0,20	0,20	76,0	38
0,20	0,00	0,20	0,20	0,13	0,07	34,2	28
0,00	0,00	0,00	0,13	0,07	0,00	65,7	31
0,00	0,00	0,20	0,13	0,00	0,20	67,0	35
0,20	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	34,7	10
0,20	0,13	0,00	0,00	0,20	0,20	42,5	10
0,20	0,00	0,20	0,10	0,20	0,00	28,2	16
0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	0,20	39,2	10
0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	0,00	37,2	28
0,07	0,00	0,20	0,00	0,00	0,13	61,2	9
0,20	0,20	0,07	0,20	0,20	0,20	27,6	27
0,00	0,20	0,00	0,20	0,00	0,20	65,5	46
0,20	0,20	0,00	0,00	0,07	0,00	15,4	10
0,20	0,20	0,00	0,13	0,20	0,20	31,0	21
0,00	0,00	0,20	0,20	0,07	0,00	62,0	45
0,00	0,00	0,13	0,13	0,20	0,00	71,0	27
0,20	0,13	0,20	0,00	0,20	0,00	28,0	9
0,20	0,00	0,00	0,00	0,07	0,13	47,7	10
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	45,6	24
0,20	0,07	0,20	0,20	0,00	0,20	33,3	37
0,00	0,07	0,07	0,00	0,20	0,00	67,1	10
0,20	0,20	0,00	0,20	0,07	0,20	31,7	28
0,00	0,20	0,20	0,07	0,20	0,20	68,6	19
0,20	0,20	0,00	0,20	0,00	0,00	32,1	23
0,20	0,20	0,07	0,00	0,00	0,00	43,1	9
0,00	0,20	0,00	0,20	0,07	0,00	52,9	43

# Anhang

0,00	0,20	0,20	0,00	0,20	0,00	55,5	10
0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,07	17,2	21
0,20	0,00	0,00	0,20	0,20	0,07	28,3	32
0,13	0,00	0,13	0,00	0,20	0,00	39,3	10
0,20	0,00	0,13	0,00	0,20	0,13	45,3	11
0,20	0,20	0,13	0,00	0,13	0,00	20,5	10
0,00	0,20	0,00	0,00	0,13	0,20	82,0	10
0,00	0,00	0,07	0,20	0,20	0,20	67,8	39
0,00	0,00	0,00	0,07	0,20	0,07	70,8	20
0,13	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	36,0	27
0,00	0,20	0,00	0,10	0,00	0,00	56,1	25
0,00	0,20	0,13	0,00	0,20	0,13	68,0	10
0,20	0,13	0,00	0,20	0,00	0,13	43,4	23
0,20	0,00	0,20	0,20	0,20	0,20	38,0	31
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	45,5	24
0,00	0,00	0,13	0,00	0,07	0,20	71,4	10
0,20	0,20	0,00	0,07	0,00	0,20	30,6	17
0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	58,9	10
0,10	0,10	0,10	0,00	0,10	0,10	50,2	10
0,15	0,15	0,05	0,15	0,05	0,05	35,5	21
0,20	0,00	0,20	0,00	0,00	0,20	62,5	10
0,20	0,13	0,20	0,20	0,13	0,00	21,4	20
0,20	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	14,3	10
0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	0,20	68,5	10
0,20	0,00	0,07	0,20	0,00	0,20	36,7	41
0,00	0,07	0,20	0,00	0,20	0,20	72,3	10
0,15	0,05	0,15	0,15	0,05	0,15	46,1	29
0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	69,8	10
0,20	0,20	0,00	0,20	0,20	0,00	29,6	17
0,00	0,20	0,00	0,00	0,20	0,07	67,0	10
0,00	0,20	0,20	0,20	0,00	0,00	51,9	42
0,20	0,20	0,00	0,07	0,20	0,07	21,6	14
0,20	0,13	0,20	0,00	0,07	0,20	37,6	10
0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,20	71,8	22
0,00	0,20	0,20	0,00	0,07	0,00	52,0	10
0,13	0,07	0,00	0,00	0,00	0,20	52,8	10
0,13	0,00	0,20	0,00	0,20	0,20	49,3	10
0,05	0,15	0,05	0,10	0,05	0,15	57,2	26
0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	28,2	10
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	48,8	23
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	69,1	9
0,07	0,20	0,00	0,20	0,20	0,20	55,8	33
0,00	0,20	0,00	0,13	0,20	0,00	61,6	28
0,13	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	39,0	30

# Anhang

0,00	0,07	0,07	0,20	0,00	0,00	59,7	48
0,20	0,07	0,20	0,00	0,00	0,07	27,7	9
0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	0,20	66,1	47
0,00	0,00	0,00	0,20	0,07	0,13	67,5	48
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	50,1	23
0,00	0,00	0,20	0,20	0,20	0,20	69,6	42
0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	67,5	35
0,13	0,20	0,07	0,00	0,20	0,20	45,8	10
0,00	0,07	0,00	0,20	0,00	0,07	64,8	49
0,20	0,13	0,20	0,13	0,20	0,20	32,6	24
0,00	0,20	0,13	0,20	0,00	0,20	66,1	46
0,20	0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	30,9	30
0,13	0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	32,6	25
0,05	0,05	0,05	0,15	0,15	0,15	60,7	32
0,20	0,07	0,00	0,20	0,20	0,20	45,7	25
0,10	0,20	0,00	0,00	0,20	0,00	36,8	10
0,00	0,20	0,00	0,20	0,13	0,13	63,8	43
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	45,4	23
0,07	0,20	0,20	0,20	0,00	0,00	40,5	36
0,00	0,20	0,10	0,20	0,20	0,00	56,3	38
0,20	0,00	0,13	0,07	0,00	0,00	35,6	14
0,00	0,13	0,00	0,20	0,13	0,20	68,4	41
0,00	0,00	0,20	0,00	0,20	0,00	69,1	10
0,20	0,20	0,20	0,07	0,00	0,07	28,1	13
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	46,1	22
0,05	0,05	0,15	0,10	0,05	0,05	54,5	26
0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,20	40,5	10
0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	36,7	32
0,00	0,20	0,20	0,20	0,07	0,20	66,2	44
0,15	0,05	0,05	0,10	0,15	0,05	45,4	17
0,13	0,20	0,20	0,00	0,00	0,20	51,9	9
0,00	0,00	0,20	0,00	0,13	0,13	69,2	10
0,13	0,00	0,20	0,00	0,07	0,00	37,6	10
0,20	0,00	0,00	0,20	0,10	0,00	32,0	21
0,20	0,00	0,00	0,13	0,00	0,20	51,3	24
0,05	0,15	0,15	0,15	0,15	0,05	50,7	27
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	67,8	11
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	78,3	9
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	67,9	10
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	68,5	10
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	66,3	10
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	68,7	10
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	67,2	10
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	71,1	10

### 8.3.3 Precursorkonzentrationen für die Präparation monolithischer Katalysatoren mittels eines Pipetierroboters

Die Konzentrationen der Precursorlösungen beziehen sich auf die maximale Giftbeladung der Katalysatoren. Geringere Beladungen wurden durch entsprechende Verdünnungen erhalten.

Tab. 45: Precursorkonzentrationen für die maximale Giftbeladung.

Precursor	Gift	max. Beladung [mmol/g]	Konzentration [g/mL]
KNO <sub>3</sub>	K	0,2	0,168
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	Ca	0,2	0,391
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Zn	0,2	0,496
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	Cu	0,2	0,402
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	P	0,2	0,107
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S	0,2	0,107

### 8.3.4 Einwaagen für die Präparation pulverförmiger Katalysatoren

Tab. 46: Einwaagen.

Katalysator	Precursor	Beladung [mmol/g]	Einwaage [mg]
Ca1,2_0,6PT/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> _P_IW	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Ca: 0,3	164,8
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	P: 0,2	54,6
Ca1,2_1ST/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> _ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _P_IW	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Ca: 0,3	167,6
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S: 0,3	80,6

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name	Dipl.- Ing. Margarete Klimczak
Anschrift	Schlierbacher Landstr. 154, 69118 Heidelberg
Geburtsdatum/-ort	30.10.1980/Tichau

### **Bildungsgang**

02/2006 - 04/2009	Promotion Technische Universität Darmstadt, Technische Chemie II Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Claus
10/2005	Abschluss als Diplom-Ingenieurin Chemie Technische Universität Darmstadt, Technische Chemie II Titel der Diplomarbeit: „Synthese von Gold/Träger-Katalysatoren und ihr Einsatz bei der CO-Oxidation in einem 48fach-Parallelreaktor“
10/2000 – 10/2005	Studium der Chemie Technische Universität Darmstadt Studienschwerpunkte: Hauptvertiefung in Technischer Chemie II Nebenvertiefung in Makromolekularer Chemie
08/1991 – 06/2000	Gymnasium Viernheim Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
08/1989 – 06/1991	Grundschule Viernheim
02/1988 – 07/1989	Grundschule Bensheim
08/1987 – 02/1988	Grundschule Bad Neustadt

Heidelberg, den 29.03.2010

Margarete Klimczak  
Schlierbacher Landstr. 154  
69118 Heidelberg

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Heidelberg, den 29.03.2010

Margarete Klimczak



Margarete Klimczak  
Schlierbacher Landstr. 154  
69118 Heidelberg

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Heidelberg, den 29.03.2010

Margarete Klimczak